UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
JUL 10 '59

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 163 April 1959 Heft 2

INHALT

O. Kratky (Graz), *K. Hess* zum 70. Geburtstag 97

Originalarbeiten

From the Central Laboratories, Research Department, Toyo Rayon Co., Otsu (Japan)
Yamada, Koichi and *Sadataka Mukoyama*, Distribution of Xanthate Groups in Cellulose Xanthate (with 7 figures in 9 details and 12 tables) 98

Ehlers, Joh. F. (Hamburg), Zur Harzbildung aus Formaldehyd und Melamin (mit 10 Abbildungen) 106

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel
Thiele, Heinrich und *Klaus Hallich*, Ionotrope Gele mit Kapillarstruktur als Filter (mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen) 115

From the Department of Chemistry, College of General Education, University of Tokyo (Japan)
Tamamushi, Bun-ichi and *Kunio Tamaki*, The Action of Long-Chain on Negative Silver Iodide Sol (with 2 figures and 2 tables) 122

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig
Holzmüller, W. und *G. Winterstein*, Kontinuierliche Viskositätsmessung von Lösungen hochpolymerer Stoffe mit einem Schwingungsviskosimeter (mit 6 Abbildungen) 126

Aus dem Laboratorium für Kolloidchemie des Chemischen Instituts der Rumänischen Akademie, Bukarest (Rumänien)
Angelescu, E. und *Y. Davidescu*, Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme Seifen—Kresol—Wasser. X. Oberflächenspannung der kresolierten Lösungen von Seifengemischen (mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen) 132

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 41 Abbildungen in 86 Einzeldarstellungen und 20 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Department of Physical Chemistry, Birla College of Science, Pilani, Rajasthan (India)
Gupta, S. L. and *S. K. D. Agarwal*, Preliminary Investigations on the Nature of the Capacity Peaks Observed with Organic Compounds at the Dropping Mercury Electrode in Pulsating Field (with 1 table) 136

From the Research and Development Dept., AB Förenade Superfosfatfabriker, Landskrona (Sweden)
Dahlgren, Sven-Eric, Extending the *Ree-Eyring* Generalized Flow Theory to Non-Equilibrium Conditions 138

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan)
Katsurai, T. und *S. Kuwabara*, Beschleunigung der Sedimentation im helixförmigen Rohr . . . 141

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Bau- und Verkehrstechnischen Universität Budapest (Ungarn)
Szabó, P., Messung der Viskosität vom festen Paraffin (mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle 141

Patentberichte

Waeser, Bruno (Elmshorn b. Hamburg), Plastifikatoren, Weichmacher und Vulkanisationsbeschleuniger 142

Buchbesprechungen 149

Zur Besprechung eingegangene Bücher 150

Referate 151

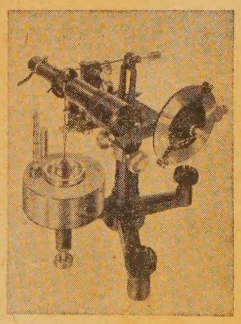
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*

IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: Das Relaxationsverhalten der Materie

2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*

IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift)*

Etwa IV, 160 Seiten mit 99 Abb. 1959. Kart. ca. DM 24,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 163 April 1959 Heft 2

K. Hess zum 70. Geburtstag

Der 70. Geburtstag einer so geprägten Forscherpersönlichkeit ist Anlaß genug zu einem Rückblick auf das bisherige Schaffen.

Nach dem Studium in Dresden und Jena und in Berlin als Schüler und Mitarbeiter von Emil Fischer, *wendet sich* Hess *der Wissenschaft zu und ist schon mit 28 Jahren Professor für Chemie an der Universität Freiburg im Breisgau. Von den weiteren Stationen seiner akademischen Laufbahn ist für seine wissenschaftliche Entfaltung vor allem die Tätigkeit als Leiter der organischen Abteilung am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie (ab 1921) von entscheidender Bedeutung. Nach der Zerstörung dieser Forschungsstätte durch den Bombenkrieg 1943 wechselt* Hess *wiederholt seine äußeren Arbeitsbedingungen, bis er schließlich als Leiter eines von staatlicher Seite unterstützten „Laboratoriums für Mehl- und Eiweißforschung" in Hannover wieder einen befriedigenden äußeren Rahmen für seine Forschertätigkeit gefunden hat. Eine Honorarprofessur in Hannover bietet auch die Möglichkeit weiteren akademischen Wirkens.*

Versuchen wir die wissenschaftliche Ausbeute des Hessschen *Arbeitskreises zu überblicken, so setzt uns schon die Zahl von 450 meist ausführlichen Publikationen in Erstaunen. Welche Weite des Spektrums offenbart sich, wenn wir die zahlreichen rein organisch-chemischen Arbeiten der Frühzeit mit den vielfach stark physikalisch-chemisch betonten und botanischen Untersuchungen späterer Jahre vergleichen! Beherrscht* Hess *die organisch-chemische Laboratoriumstechnik meisterhaft, so versteht er nicht minder gut mit den Problemen der Viskosimetrie, Faser-Röntgenographie und Osmometrie umzugehen, dem Elektronenmikroskop Geheimnisse abzulauschen und zeigt sich mit den botanischen Problemen der Zellwand und der Fasern bestens vertraut.*

Zu Beginn seiner Laufbahn veröffentlicht Hess *im Anschluß an das Thema seiner Dissertation eine stattliche Zahl von Arbeiten aus der Pyrrolchemie (1911–1915); dann gewinnt er Interesse an Alkaloidproblemen, wie sie damals in vielen Laboratorien behandelt wurden, und führt interessante Arbeiten über optisch aktiven dreiwertigen Stickstoff durch. Die Liste der Themen aus der niedermolekularen organischen Chemie ließe sich noch lange fortsetzen.*

Bald nach dem ersten Weltkrieg beginnt sich Hess *mit jener Substanz zu beschäftigen, die eine Generation von Forschern gefangengenommen hat: die Cellulose. Es ist gewiß ein persönliches Mißgeschick, daß sich* Hess *auf Grund von sauber durchgeführten Experimenten (z. B. Gefrierpunktsanomalien von Cellulosederivaten), für die damals eine richtige Deutung schwer gelingen konnte, längere Zeit gegen den Begriff Makromolekül Gedanken gewehrt hatte. Es kann aber gewiß keine Frage sein, daß die* Hessschen *Arbeiten über Cellulosederivate und ihre Abbauprodukte, ferner über Stärke, Lignin u. a. zum Grundbestand unseres Wissens über die Chemie makromolekularer Naturstoffe gehören und die Entwicklung dieses großen Gebietes entscheidend gefördert haben. Die röntgenographische Verfolgung der topochemischen Reaktionen im festen Faserverband, die zur Auffindung zahlreicher Cellulosederivate führten, war eine besonders eindrucksvolle Leistung der Zwanziger- und des Beginns der Dreißiger Jahre. Großes Interesse wendet* Hess *auch dem Wachstum der Zellwand und der Bildung der Cellulose zu. Diese Beschäf-*

tigung mit dem übermolekularen Bau führt ihn zu Anfang der Vierziger Jahre dazu, das Elektronenmikroskop zum Studium von mechanisch zerkleinerter (schwinggemahlener) Cellulose heranzuziehen. – Bald darauf gelingt ihm gemeinsam mit H. Kiessig *auf röntgenographischem Wege die bedeutende Entdeckung der in der Faserrichtung verlaufenden Riesenperioden an synthetischen Faserstoffen. Die Fortsetzung dieser Arbeitsrichtung nach dem Krieg führt zur Auffindung ähnlicher Perioden mit dem Elektronenmikroskop sowohl bei synthetischen Fasern als auch bei der Cellulose. Damit ist offenbar ein neues makromolekulares Bauprinzip aufgedeckt, das in seiner letzten Ursache zwar noch nicht geklärt ist, aber zweifellos für die Weiterentwicklung unseres Wissens von größter Bedeutung sein wird.*

Neben den Beiträgen zur Chemie der makromolekularen Stoffe verdanken wir Hess *bedeutsame Untersuchungen über die Seifen, insbesondere in Lösung, und eine ganz neue Arbeitsrichtung nimmt* Hess *in der Nachkriegszeit auf, indem er das Mehl und die Vorgänge beim Teigen und Backen chemisch und physikalisch studiert.*

Diese kurzen Hinweise geben keineswegs eine vollständige Übersicht auch nur der erfolgreichen Arbeitsrichtungen, sie vermitteln aber doch einen Begriff vom ungewöhnlichen Erfolg der wissenschaftlichen Leistung des Jubilars.

Möge es ihm gegönnt sein, noch viele Jahre die Freude des Forschens für seine Wissenschaft bei voller Gesundheit zu genießen.

O. Kratky (Graz)

From the Central Laboratories, Research Department, Toyo Rayon Co., Otsu (Japan)

Distribution of Xanthate Groups in Cellulose Xanthate

By Koichi Yamada and Sadataka Mukoyama

With 7 figures in 9 details and 12 tables

(Received December 31, 1958)

Introduction

The cellulose xanthate obtained by the heterogeneous phase reaction of alkali cellulose with carbon disulfide is considered to be not uniform in distribution of the substituents. Since this non-uniform nature of xanthate may affect various properties of viscose, many studies have been reported about this subject. *Fink* and co-workers (1) prepared the stable diethyl acetamide derivative converted quantitatively from cellulose xanthate, and studied the distribution of the substituent by fractionating this derivative from pyridine solution. *Scherer* and *Phillips* (2) also investigated the fractionation in the same manner using ethylene chlorohydrin-water mixture as the solvent. Further works on diethyl acetamide cellulose xanthate which involve the distribution of substituent have been carried out by *Schurz* (3).

The location of xanthate groups in glucose residue had been investigated by *Lieser* (4), *Lauer* (5), *Chian-Yung* and co-workers (6), and *Noguchi* (7). This problem was first studied by *Lieser* who converted cellulose xanthate to stable methyl cellulose quantitatively. According to the recent work of *Barrett* and *Lindsley* (8), however, this alleged conversion of xanthate group to methyl group by methylation with diazomethane did not take place quantitatively forming about 20% S-methyl ester which is splitted off by acid treatment.

This paper is first concerned with the change of distribution of xanthate groups obtained through the fractional dissolution during xanthation. Secondly, the distribution of xanthate groups in cellulose xanthate after the dissolving and the ripening process was studied by the fractional precipitation of diethyl acetamide cellulose xanthate.

Although the literature cited above refer to the degree of substitution (DS), the effect of the degree of polymerisation (DP) has not been investigated sufficiently. The effect of the degree of polymerization as well as the degree of substitution was also studied in the present work.

Thirdly, methyl cellulose having various degree of substitution was used as a model of cellulose xanthate. The distribution of substituent in these samples of methyl cellulose was studied by chromatography, after removal of the amorphous part in different extents.

Procedure

1. Xanthation process

To obtain four kinds of xanthate differing in the degree of substitution, the absorbent cotton[1]) was mercerized in 18% sodium hydroxide solution at 20°C for 2 hrs. and xanthated for 40 mins., 1, 2, and 3 hrs. respectively in the atmosphere of saturated carbon disulfide vapor at 25°C. After xanthation, fractionation was made for these samples. The fractionation was performed by a modified *Spencer*'s method (9). For example, 10 grs. of xanthate obtained by 40 mins. xanthation was dissolved in 300 ml of 8%, 5%, 3%, 1% and 0% (e. g. water) sodium hydroxide solution respectively with vigorous stirring for 30 mins. at 0°C. The solubility for each solvent, the degree of substitution and the degree of polymerisation in soluble fraction were determined. The xanthate in solution was neutralized with 0.5N-acetic acid and converted to diethyl acetamide cellulose xanthate with diethyl chloroacetamide. The residue undissolved was regenerated to cellulose with N-hydrochloric acid. Both xanthate in solution and the residue were recovered quantitatively so as to evaluate the solubility. The degree of substitution of each soluble fraction obtained as diethyl acetamide cellulose xanthate was determined through the analysis of nitrogen by means of a standard *Kjeldahl* method. To measure the degree of polymerization, some parts of each fraction of diethyl acetamide derivatives were regenerated to cellulose by dissolving it in 10% NaOH and acidifying with hydrochloric acid. The degree of polymerisation was determined by viscometry. Viscosities determined on 0.1% cuprammonium solution of cellulose were converted to the degree of polymerisation according to *Schulz-Blaschke*'s (10) and *Staudinger*'s equation as following:

$$[\eta] = (\eta_{sp}/C)/(1 + 0.28\,\eta_{sp})$$

$$[\eta] = K_m \cdot DP$$

where

$$C \text{ in g/l}, \quad K_m = 5 \cdot 10^{-4}.$$

[1]) Absorbent cotton was used because of its firm fibrous structure which will be able to avoid the morphological effect in the process of fractional dissolution.

2. Viscose ripening process

The solubilities of diethyl acetamide cellulose xanthate in ethylene chlorohydrin-water (2:1, by volume) were examined. Diethyl acetamide derivatives were prepared from ordinary viscose according to the method of *Fink* (1). One gram of the derivative in 100 cc of solution was shaken for 12 hrs. at 25°C. The insoluble material collected by the centrifuge was washed with distilled water, methanol, and ether, dried in vacuum and weighed. Their degree of substitution was determined through the analysis of nitrogen.

Fractionation: The four samples of viscose (*A*, *B*, *C* and *D*) prepared by ordinary method from commercial pulp were converted to diethyl acetamide cellulose xanthate. About 10 grs. of diethyl acetamide cellulose xanthate thus obtained were dissolved in 500 ml of ethylene chlorhydrin-water (2:1) or dimethyl sulfoxide. Since it is difficult to dissolve the diethyl acetamide cellulose xanthate once dried in ethylene chlorohydrin-water as is shown in a later section, the diethyl acetamide derivative was dissolved after preparation without drying. In the case of dimethyl sulfoxide, diethyl acetamide derivative even in dry state is easily soluble when it has a degree of substitution above 0.3. Then dimethyl sulfoxide solution was made from dry diethyl acetamide derivatives. Usual fractional precipitations were made on these solutions with water or acetone as precipitant. To study the effect of degree of polymerization on this fractionations, a portion of viscose *A* and *B* was regenerated directly to cellulose with 5% sulfuric acid. The acetone solutions of nitrate of these cellulose were fractionated. The degree of polymerization of each fraction was determined

Table 1

Scheme of Fractionation Procedure

Viscose *A*:	Viscose *B*:	Viscose *C*:	Viscose *D*:
ripened 24 hrs. at 20°C mean DS:0.44	without ripening mean DS:0.48	without ripening mean DS:0.58	without ripening mean DS:0.52
↓ diethyl acetamide cellulose xanthate	↓ regenerated with 5% H_2SO_4 to cellulose ↓ nitration[3]) cellulose nitrate	↓ diethyl acetamide cellulose xanthate	↓ diethyl acetamide cellulose xanthate
↓ ethylene chlorohydrin -water (2:1) solution	↓ acetone solution	↓ dimethyl sulfoxide solution	↓ dimethyl sulfoxide solution
fractionation, non-solvent: water	fractionation, non-solvent: water	fractionation, non-solvent: water	fractionation, non-solvent: acetone
↓ fractions	↓ fractions	↓ fractions	↓ fractions
DP[1]) DS[2])	viscometry on acetone solution ↓ DP	DS[2])	DP[1]) DS[2])

[1]) Cellulose regenerated from each fraction of diethyl acetamide derivative was dissolved in cuprammonium solution. DP was estimated from $[\eta]$ of this solution as described before.

[2]) DS was determined by the analysis of nitrogen by the *Kjeldahl* method.

[3]) *R. L. Michell*, Ind. Eng. Chem. **45**, 2526 (1953).

through the viscometry of acetone solution of nitrate according to the equation of *Baker* (11) and *Staudinger*.

$$[\eta] = (\eta_r^{\frac{1}{8}} - 1)/C$$
$$[\eta] = K_m \cdot DP$$

where

$$C \text{ in g/l}, \quad K_m = 11 \cdot 10^{-4}.$$

The scheme of fractionation procedure carried out for the four samples was summarized in table 1.

3. *The distribution of the substituent within the glucose residue*

Three samples of methyl cellulose differing in the degree of substitution were prepared according to the modified method of *Rebenfeld* and *Pascu* (12). Commercial linter pulp is steeped in 40% sodium hydroxide solution at 20°C for 1 hr. and pressed out to remove excess sodium hydroxide solution to three times of original weight. Thirty grs. of this mercerized pulp (10 grs. as cellulose) crushed by juice mixer were steeped in 600 ml. of benzene and then 24 grs. of dimethyl sulfate were added. The methylation was carried out at 25°C for 2.5, 3, and 3.5 hrs. respectively with constant shaking. The methyl cellulose thus obtained was filtered and washed sufficiently with boiling distilled water and dried in vacuum at 70°C. The acid hydrolysis was applied on there samples with 2 and 4 N-sulfuric acid at 100°C for varying lengths of time to remove some portions of amorphous material. After hydrolysis the samples were transferred to glass filter and washed acid-free with boiling distilled water, dried at 100°C, 5 hrs. and weighed. In this procedure, several samples differing in the content of amorphous material were obtained for each methyl cellulose (13). The chromatographic separation and the determination of sugars originated from methyl cellulose were made to these samples. Each sample was treated with 72% sulfuric acid at 20°C for 15 hrs. and continued to hydrolyse in dilute sulfuric acid at 100°C for 4 hrs. under reflux. To obtain sugar syrup for the chromatography, hydrolysate was then neutralized by Amberlite IR-4B (anion exchange resine) and was concentrated in vacuum at 50°C. The sugar syrup was then applied to the strip of Toyo Filter paper No. 50, 40 cm. in length and 3 cm. in width with the micropipet and developed by ascending with the solvent which is the mixture of butanol, ethanol, water and ammonia (40:10:49:1). The chromatogram developed was air-dried at room temperature. Two chromatograms were developed simultaneously in each run to serve, one of them for locating guide and another for the determination of sugars. The locating guide is sprayed with a 3% of p-anisidine hydrochloride in butanol. From the unsprayed strip of chromatogram the sections corresponding to each sugar spot shown by the guide strip are cut off.

Quantitative determinations were performed according to the method of *Rebenfeld* and *Pascu* (12) for each sugar in the eluent. The determination of methoxyl group in original samples were also made by means of the method of *Vieböck*.

Results and Discussion

1. *Xanthation process*

The results of fractionation for xanthation process are shown in table 2.

Table 2

Fractionation Results during Xanthation

Time of Xanthation	Solvent	Solubility	DS*)	DP*)
40 mins.	8%-NaOH	1.00	0.08_2	376
	5%-NaOH	0.62_3	0.10_6	370
	3%-NaOH	0.33_8	0.12_3	257
	1%-NaOH	0.12_0	0.13_0	245
	H_2O	0.05_0	0.14_2	235
1 hr.	8%-NaOH	1.00	0.22_8	334
	3%-NaOH	0.87_1	0.23_2	314
	1%-NaOH	0.66_5	0.23_5	300
	H_2O	0.37_5	0.24_2	285
	5%-CH_3OH	0.29_0	0.24_4	241
2 hrs.	8%-NaOH	1.00	0.36_3	335
	3%-NaOH	0.91_7	0.36_8	328
	H_2O	0.65_1	0.38_9	320
	3%-NaCl	0.38_8	0.43_2	307
	7%-NaCl	0.30_3	0.45_6	263
3 hrs.	8%-NaOH	1.00	0.54_6	320
	1%-NaCl	0.66_5	0.57_1	313
	3%-NaCl	0.61_7	0.57_5	304
	7%-NaCl	0.40_8	0.60_0	274
	10%-NaCl	0.22_7	0.60_0	233

*) These values are the average of duplicate analysis.

Table 3

Solvent	Solubility	DS
1	A	a
2	B	b
3	C	c
.	.	.
.	.	.
.	.	.
.	.	.
.	.	.
.	.	.

In order to obtain the distribution curve of substitution, the degree of substitution of each fraction corresponding to the fraction in the usual stepwise fractionation must be known. Suppose the results shown in table 3 are obtained, where the solvent power decreases as the solvent number increases. Consequently the solubility and degree of substitution will be $A > B > C \ldots$, and $a < b < c \ldots$, respectively. Put $A + B = X$ and x, the degree of substitution in fraction of X, then X and x would be the yield and the degree of substitution of the fraction corresponding to stepwise procedure respectively. These quantities are calculated from the data given in table 2 as following:

$$X = A - B$$

$$x = \frac{Aa - Bb}{A - B}.$$

Values for all of the samples computed from table 2 according to the equation above

are shown in table 4, where the yield of fraction, the integral distribution function $I(\gamma)$ and the degree of substitution are given.

Table 4
Distribution Function of Substituent during Xanthation

Time of Xanthation	Fraction	Yield of Fraction	I (γ)	DS
	1	0.37_7	0.18_8	0.04_2
	2	0.28_5	0.52_0	0.08_6
40 mins.	3	0.21_5	0.77_0	0.12_0
	4	0.07_0	0.91_2	0.12_1
	5	0.05_0	0.97_3	0.14_2
	1	0.12_9	0.06_5	0.20_1
	2	0.20_6	0.23_2	0.22_2
1 hr.	3	0.29_0	0.48_0	0.22_6
	4	0.08_5	0.66_8	0.23_5
	5	0.29_0	0.85_5	0.24_4
	1	0.08_3	0.04_2	0.30_8
	2	0.26_6	0.21_6	0.31_6
2 hrs.	3	0.26_3	0.48_1	0.32_5
	4	0.08_5	0.65_5	0.34_7
	5	0.30_3	0.84_9	0.45_6
	1	0.33_5	0.16_7	0.49_6
	2	0.04_8	0.35_9	0.52_0
3 hrs.	3	0.20_9	0.48_8	0.52_5
	4	0.40_8	0.79_6*)	0.60_0

*) Fractions of similar DS were considered as one fraction in calculating I(γ).

Fig. 1 gives the integral and differential distribution curves in which the changes in distribution caused by xanthation process are apparent. It would be considered that the broad distribution shown in early stage of xanthation (40 mins.) accounts for insufficient and random conversion of the materials, which is accessible chemically and morphologically in alkali cellulose. In the next stage (xanthation 1 hr.), it seems that such accessible parts are xanthated enough and the distribution becomes uniform. Since the penetration of carbon disulfide may be hindered by the swelling of xanthate formed, further xanthation would take place locally and this would cause the broad distribution at higher DS range.

Next, the effect of degree of polymerisation should be taken into account. Considering that the degree of polymerization evaluated from the viscometry is essentially the same as the weight average value, then the following relations are obtained for the present fractionation according to the suggestion of *Spencer* (9).

$$C = \int_1^{P_s} W(p)\,dp$$

$$\overline{P}_c = \frac{1}{C}\int_1^{P_s} p\,W(p)\,dp$$

therefore,

$$\frac{d(C\,\overline{P}_c)}{dC} = P_s$$

where C: weight fraction of xanthate in solution phase
$W(p)$: normalized weight distribution
P_s: upper limit of degree of polymerisation of xanthate in solution phase, i. e. all of xanthate having a degree of polymerisation below P_s is in solution phase, and that of above P_s is in precipitated phase
$\overline{P}_c$: weight average degree of polymerisation in solution phase.

Among these quantities, C and $\overline{P}_c$ correspond directly to column 3 and 5 in table 2 respectively. The integral distribution curve would be obtained by plotting P_s versus C. Owing to the ambiguity of P_s obtained by the differentiation of $C\,\overline{P}_c$ curve constructed from only five points, however, this curve is not drawn and only the plot of $C \cdot \overline{P}_c$ versus C is compared with one another as shown in fig. 2.

It is seen in fig. 2 that the mean gradient of curve which corresponds to $\overline{DP}$, gradually

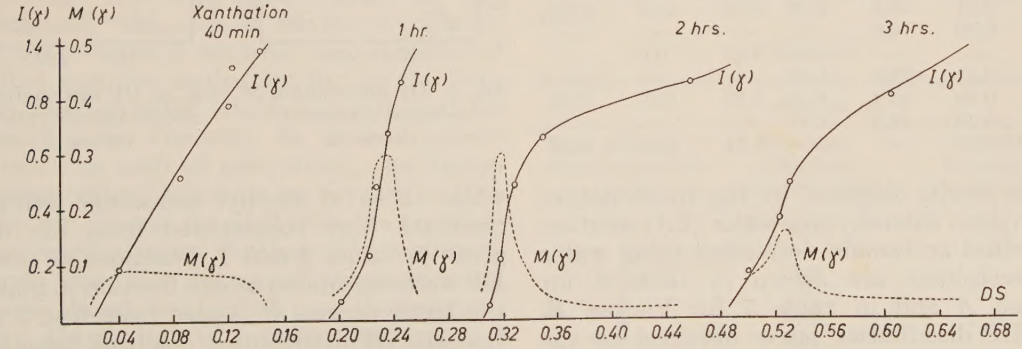


Fig. 1. Integral [$I(\gamma)$] and differential [$M(\gamma)$] distribution curve

decreases and also that the gradient at every point on each curve which corrsponds to DP distribution, changes with the process of xanthation.

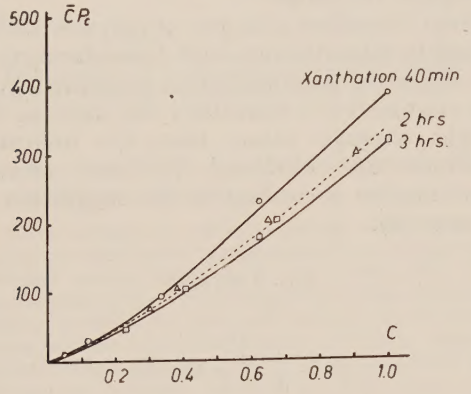


Fig. 2. Vide Text

2. Viscose ripening process

The solubilities of diethyl acetamide derivative of Viscose *A* and *B* in ethylen chlorohydrin-water (2:1) is illustrated in table 5. The data given in table 5 indicate that the solubilities depend upon both the ripening time and the degree of substitution. In respect to the ripening time, perfect solutions are given for both samples only in the case of the viscose which was ripened for about 20 hrs. This behaviour corresponds well to the well-known change of viscosity of viscose on ripening (14). Further, it is obvious from table 5 that the degree of substitution of undissolved materials is lower than that of soluble one.

Table 5
Solubilities of diethyl acetamide derivative in ethylene chlorohydrin-water (2:1)

Ripening time (hrs.)	Viscose *A*			Viscose *B*		
	DS	material undissolved weight %	DS	DS	material undissolved weight %	DS
0	0.57	68.0	0.39	0.52	55.0	0.38
18	0.50	0.0	—	—	—	—
24	—	—	—	0.45	0.0	—
48	0.45	29.6	0.35	—	—	—
70	0.42	51.1	0.26	0.37	28.0	0.36
92	0.40	86.3	0.24	—	—	—
120	—	—	—	0.31	56.4	0.28

The results obtained by the fractionation of ethylene chlorohydrin-water (2:1) solution of diethyl acetamide derivative using water as precipitant are shown in table 6 for Viscose *A* and in table 7 for Viscose *B*. The DP distribution curve obtained by the fractionation above and that of original

Table 6
Fractionation of ripened Viscose *A*

Fraction	Yield of Fraction	DS	DP
1	0.010	0.38_9	—
2	0.104	0.38_2	264
3	0.107	0.38_5	194
4	0.097	0.40_1	184
5	0.198	0.41_4	169
6	0.205	0.41_1	172
7	0.083	0.41_4	173
8	0.105	0.38_9	129
9	0.093	0.38_2	94

Table 7
Fractionation of unripened Viscose *B*

Fraction	Yield of Fraction	DS	DP
1	0.084	0.48_4	(222)
2	0.347	0.47_8	294
3	0.171	0.47_8	236
4	0.101	0.47_5	202
5	0.130	0.45_4	207
6	0.085	0.43_4	81
7	0.074	0.40_5	40

Viscose are summarized in fig. 3 to 6. The DP distribution curves of Viscose *A* and *B* were obtained from acetone solution of cellulose nitrate as was already described,

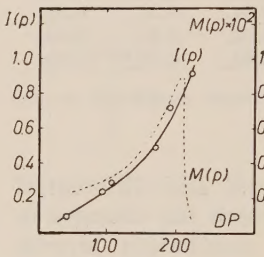


Fig. 3. DP distribution of cellulose nitrate of viscose *A*

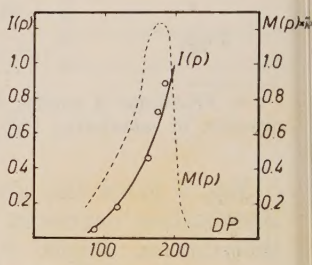


Fig. 4. DP distribution of diethyl acetamine derivative of viscose *A*

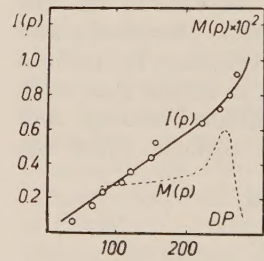


Fig. 5. DP distribution of cellulose nitrate of viscose *B*

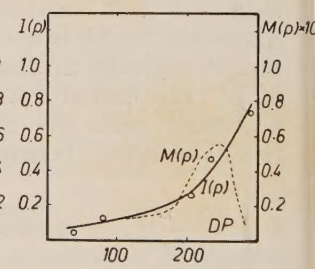


Fig. 6. DP distribution of acetamine derivate of viscose *B*

while those of diethyl acetamide cellulose xanthate were constructed from the data given in tables 6 and 7. Fractions of similar DP were considered as one fraction in making the latter curves. It is seen from figs. 3 to 6 that the DP distribution resulting from both the fractionation of diethyl acetamide deri-

vative and that of cellulose nitrate are essentially the same in both Viscose *A* and *B*. It seems that DP but not DS contribute mainly to the fractionation of diethyl acetamide derivative. In table 7, unripened Viscose *B*, the degree of substitution decreases step by step from first fraction, while in table 6, ripened Viscose *A*, the degree of substitution is random and almost the same with respect to the order of fraction.

The data obtained by fractionation of unripened Viscose *C* and *D* which was performed with the dimethyl sulfoxide solution of diethyl acetamide derivative are shown in tables 8 to 9.

Table 8

Fractionation of unripened Viscose *C*

Fraction	Yield of Fraction	DS
1	0.068_8	0.56_6
2	0.037_2	0.57_1
3	0.059_5	0.05_7
4	0.038_4	0.56_8
5	0.072_7	0.56_6
6	0.089_2	0.56_5
7	0.143_2	0.55_4
8	0.148_0	0.54_1
9	0.036_9	—
10	0.196_0	0.54_3
11	0.110_0	0.51_4

Table 9

Fractionation of unripened Viscose *D*

Fraction	Yield of Fraction	DS	DP
1	0.050_4	0.39_2	379
2	0.139_6	0.41_6	352
3	0.084_7	0.41_9	344
4	0.151_3	0.44_0	343
6	0.088_2	0.44_8	347
6	0.189_0	0.47_4	341
7	0.296_8	0.48_6	333

In table 8, where water was used as precipitant, the degree of substitution shows a tendency to decrease with the proceeding of fractionation, similar to the results of Viscose *B* described before. Only in this experiment, the degree of polymerisation was not evaluated, because the quantities of original samples carried out for the fractionation was too little, which is insufficient for measuring the viscosity. In table 9, where acetone was used as precipitant, the degree of substitution increases as reverse to the results for Viscose *B* and *C* with the proceeding of fractionation. Further it is important to note that the degree of polymerisation remains almost constant all over the fraction.

The distribution of polymer molecules of a particular species between solution and precipitate phase in a fractionation procedure was derived by *Brønsted* (15) from the thermodynamic consideration as following:

$$\ln \frac{c_i'}{c_i''} = \frac{E}{RT}$$

where C_i' and C_i'' are the concentration of polymer species, i, in the phase at equilibrium, E is the difference of potential energy between that of polymer in the solution and the precipitate phase respectively. According to *Wadano* (16), E is a function of the degree of polymerization (P), the degree of substitution (S), and the liquid composition (γ) and can be expressed as follows

$$E = (G - HP)(I - JS)(L - M\gamma)$$

where G, H, I, J, L and M are constant.

It is seen that the above equation involves all of the factors which would affect the fractionation process. Further, it may be considered that factors affecting the fractionation (i. e. DP or DS) do not always contribute to the same extent when the system of solvent-precipitant is different. If the solvent and the precipitant can be adopted to control the contribution of the degree of polymerisation, the distribution resulting in the fractionation would be ascribed mainly to the contribution of the degree of substitution. The fractionation made for Viscose *D* using dimethyl sulfoxide and acetone may be such a case, while the facts that the DP distribution obtained through the fractionation of diethyl acetamide derivative (solvent; ethylene chlorohydrin-water (2:1), precipitant; water) and of cellulose nitrate are similar each other, suggests that the contribution of the degree of polymerisation predominates to other factors. This consideration also makes it obvious that the degree of substitution regarding the order of fraction—the DS decreases or increases with the proceeding of fractionation—may depend on the solvent and the precipitant used.

Table 10

Stability of diethyl acetamide cellulose xanthate in solution

Time allowed to stand in solution (days)	Solvent: Ethylene chlorohydrin	Solvent: Dimethyl sulfoxide
0	0.77_4	0.53_6
1	—	0.51_0
2	0.72_2	—
3	0.72_4	—
4	0.72_5	0.49_3
7	0.71_4	—
10	0.72_6	—

The substituent of diethyl acetamide cellulose xanthate is splitted off in solvent such as ethylene chlorohydrin-water and dimethyl sulfoxide used here as shown in table 10. This is imperative to carry out the experiment. However, it may be thought that the distribution of substitutent would become uniform in the ripening process from the fact that the degree of substitution decreases step by step regarding the order of fraction for unripened Viscose *B* but are random and essentially the same one another for ripened Viscose *A*. Further this consideration may be supported by the solubilities of diethyl acetamide derivative in ethylene chlorohydrin-water solvent in table 5, where only the diethyl acetamide derivative of the viscose ripened about 20 hrs. gives perfect solution for both viscose while others remain insoluble fraction.

3. The distribution of the substituent within the glucose residue

The degree of substitution of methyl cellulose obtained by methylation 2.5, 3 and 3.5 hrs. were 0.27, 0.41 and 0.45, respectively, according to the method of *Vieböck*. These samples were hydrolysed with 2 N or 4 N sulfuric acid for various lengths of time. The amount of material dissolved in this procedure is shown in table 11.

Table 11

The amount of loss during various time of acid hydrolysis on methyl cellulose

Methylation time (hrs.)	2.5	3	3.5
DS	0.27 (0.24)*)	0.41 (0.35)	0.45 (0.45)
acid hydrolysis		Amount of loss	
2N—30 mins.	0.056		0.135
2N—1 hr.		0.144	
2N—2 hrs.	0.148		
2N—4 hrs.		0.273	
4N—3 hrs.			0.370
4N—5 hrs.		0.414	

*) Values in parentheses were evaluated from chromatographic results.

The above methyl cellulose samples and also the residue of acid hydrolysis were subjected to the chromatographic procedure. *G* values of glucose, mono and dimethyl glucose were 0.32, 0.53 and 0.77 respectively in reference to trimethyl glucose as unity. The amounts of these sugars determined for all of the samples are illustrated in table 12.

Fig. 7 shows the plot of the amounts of sugars against the amounts of material dissolved during the hydrolysis given in table 12.

Table 12

Sugars (%) determined in Methyl cellulose

Sugars/DS	0.27	0.41	0.45
G	86	72	66
M	5	16	21
D	5	6	7
T	3	5	5
G	(5.6%) 87	(14.4%) 75	(13.5%) 73
M	5	15	17
D	4	5	5
T	3	5	5
G	(14.8%) 96	(27.3%) 79	(37.0%) 85
M	4	15	15
D		3	
T		2	
G		(41.4%) 87	
M		13	

G: glucose, M: monomethyl glucose, D: dimethyl glucose, T: trimethyl glucose.
Values in parentheses are the amounts of loss due to acid hydrolysis.

In all of the samples, di- and tri-methyl glucose disappear more rapidly than monomethyl glucose and the decrease of di- and trimethyl glucose are essentially the same

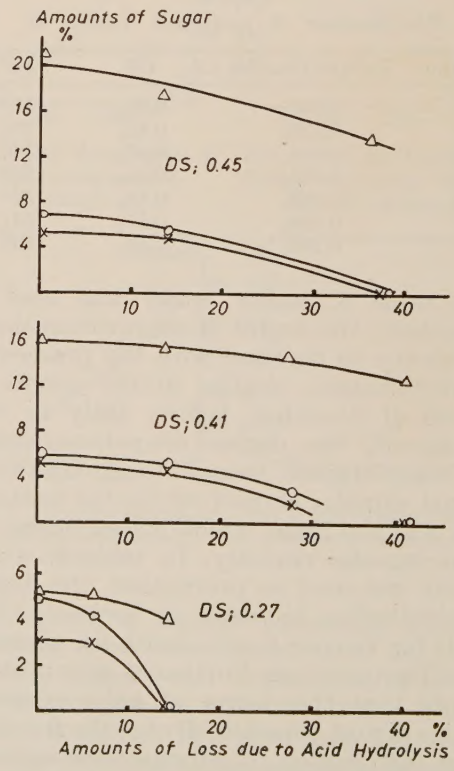


Fig. 7. Vide Text

each other in respect to the amounts of loss due to hydrolysis of the methyl cellulose. Further, it is interesting to note that the higher the degree of substitution, the greater the remained amounts of mono-, di- and trimethyl glucose as illustrated in fig. 7. Since the methoxyl groups in methyl cellulose are stable and are not splitted off by such an acid hydrolysis, one might conclude from these facts that the methylation in the stage as early as in the present experiment took place gradually from accessible part to inner structure of alkali cellulose forming monoderivative predominantly and di- and tri- at almost the same rate.

Acknowledgement

The authors wish to express their thanks to Dr. *K. Hoshino*, Director of Research Department, for permission to publish this work.

Summary

Several samples of cellulose xanthate during xanthation was fractionated by a fractional dissolution method. To study the distribution of xanthate groups, the xanthate in the solution was converted to diethyl acetamide cellulose xanthate and the degree of substitution was determined on these derivatives. As shown in fig. 1, the distribution of xanthate groups became uniform as xanthation proceeded. The distribution became broader in higher DS range as the xanthation proceeded further. This might be the consequence of hindered penetration of carbon disulfide by the xanthate formed earlier. The effect of the degree of polymerisation on the fractional dissolution was also studied.

Further, in order to determine the distribution of the substituents in the dissolving and the ripening process of viscose, fractional precipitation was made on ethylen chlorohydrin-water or dimethyl sulfoxide solution of diethyl acetamide cellulose xanthate, which had been converted from the viscose. Water or acetone was used as non-solvent. In the fractionation of ethylen chlorohydrin-water solution using water as non-solvent, the degree of polymerisation affected predominantly the results, but when acetone was used as non-solvent the degree of polymerisation scarcely contributed. The solubility of diethyl acetamide cellulose xanthate in ethylene chlorohydrin-water depended on the time of ripening of viscose. It is seen from the results of the solubility and the fractionation of diethyl acetamide derivative that the distribution of xanthate groups becomes uniform during ripening process.

In the final experiment, in order to study the location of substituents in glucose, the three samples of methyl cellulose differing in the degree of substitution, which had been obtained by the heterogeneous methylation of alkali cellulose, were used as a model of cellulose xanthate. The acid hydrolysis in different extent was applied on each methyl cellulose to obtain the samples containing various amounts of amorphous material. Mono, di and tri methyl glucose in these samples were determined through paper chromatography. Di and tri methyl glucose disappeared more rapidly (at, essentially, the same rate) than mono methyl glucose in company with the loss of amorphous material by acid hydrolysis. It will be concluded from these facts that methylation takes place gradually from accessible part to inner structure of cellulose and forms mono methyl glucose more rapidly than di- and triisomers which are formed at almost the same rate.

Zusammenfassung

Einige Proben von Zellulosexanthat wurden während der Xanthogenierung mit der Methode der fraktionellen Lösung fraktioniert. Um die Verteilung der Xanthatgruppen zu untersuchen, wurde das Xanthat in der Lösung in Diäthylacetatamidzellulosexanthat umgewandelt und der Grad der Substitution an diesen Derivaten bestimmt. Gemäß Abb. 1 wird die Verteilung der Xanthatgruppen bei fortschreitender Xanthogenierung gleichmäßig. Die Verteilung wird breiter in höherem DS-Bereich bei fortschreitender Xanthogenierung. Dies mag eine Folge behinderter Eindringung des Schwefelkohlenstoffs durch das vorausgehend gebildete Xanthat sein. Der Effekt des Polymerisationsgrades auf die fraktionierte Lösung wurde ebenfalls untersucht.

Weiter wurde, um die Verteilung der Substituenten beim Lösungs- und Reifeprozeß der Viskose zu bestimmen, fraktionierte Fällung in Äthylenchlorhydrin-Wasser- oder Dimethylsulfoxydlösung von Diäthylacetatamidzellulosexanthat, das aus der Viskose hergestellt wurde, durchgeführt. Wasser oder Aceton wurden als Nicht-Lösungsmittel verwendet. Bei der Fraktionierung von Äthylenchlorhydrinwasserlösung mit Wasser als Nichtlöser beeinflußte der Polymerisationsgrad vorherrschend die Ergebnisse, wenn jedoch Aceton als Nichtlöser angewendet wurde, trug der Polymerisationsgrad kaum mehr bei.

Die Löslichkeit von Diäthylacetamidzellulosexanthat in Äthylenchlorhydrinwasser hing von der Reifezeit der Viskose ab. Aus den Ergebnissen der Löslichkeit und Fraktionierung der Diäthylacetamidderivate folgt, daß die Verteilung der Xanthatgruppen während des Reifeprozesses gleichmäßiger wird.

In den endgültigen Experimenten zur Lokalisierung der Substituenten an der Glukose wurden drei Proben von Methylzellulose, unterschiedlich im Substitutionsgrad und erhalten durch heterogene Methylierung von Alkalizellulose, als Modell von Zellulosexanthat, verwendet. Saure Hydrolyse von unterschiedlichem Betrag wurde an jeder Methylzellulose durchgeführt, um Proben mit verschiedenen Beträgen amorphen Anteils zu erhalten. Mono-, Di- und Trimethlyglukose wurde in diesen Proben papierchromatographisch bestimmt.

Di- und Trimethylglukose verschwand schneller (mit im wesentlichen gleicher Reaktionsgeschwindigkeit), die Monomethylglukose im Verein mit Verlust an amorphen Anteilen bei saurer Hydrolyse. Aus diesen Tatsachen folgt, daß die Methylierung graduell von den zugänglichen Teilen aus zur inneren Struktur der Zellulose hin stattfindet und Monoglukose schneller als Di- und Triisomere gebildet wird, welche letzteren jedoch beinahe mit gleicher Reaktionsgeschwindigkeit entstehen.

References

1) *Fink, H., R. Stahn* and *A. Matthes*, Angew. Chem. **47**, 602 (1934).

2) *Scherer, P. C.* and *R. W. Phillips*, Rayon Synth. Text. **30**, 45 (1949).

3) *Schurz, J.*, Holzforschg. **10**, 36 (1956); Papier **9**, 333 (1956).

4) *Lieser, Th.*, Ann. Chem. **470** 104 (1929).

5) *Lauer, K.*, Makromol. Chem. **5**, 287 (1951).
6) *Chian-Yuang Chen, R. F. Montonna* and *C. S. Grove*, jr., TAPPI **34**, 420 (1951).
7) *Noguchi, T.*, J. Soc. Text. Cell. Ind. Japan **6**, 270 (1950).
8) *Barrett, B. J.* and *C. H. Lindsley*, Textile Res. J. **27**, 767 (1957).
9) *Spencer, R. S.*, J. Polymer Sci. **3**, 606 (1948).
10) *Schulz, G. V.* and *F. Blaschke*, J. prakt. Chem. **158**, 136 (1941).
11) *Riley, J. L.*, J. Polymer Sci. **1**, 436 (1946).
12) *Rebenfeld, L.* and *E. Pascu*, Textile Res. J. **24**, 941 (1954).
13) *Kuriyama, S., K. Mihara* and *R. Hori*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec. **57**, 847 (1954).
14) *Heuser, E.*, Cellulosechem. **7**, 45 (1926).
15) *Brønsted, J. N.*, Z. Physik. Chem. (*Bodenstein* Festband) 257 (1931).
16) *Wadano, M.*, J. Chem. Soc. Japan, Industrial Chem. Sec. **47**, 449 (1944).

Aus der Reichhold Chemie A.G., Hamburg-Wandsbek

Zur Harzbildung aus Formaldehyd und Melamin

Von Joh. F. Ehlers

Mit 10 Abbildungen in 53 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 27. August 1958)

Melamin ist seit langem bekannt. *Liebig* entdeckte es 1834, und seit etwa 20 Jahren ist es in der Technik der Kunststoffe in steigendem Maße ein außerordentlich wichtiger Rohstoff geworden. Aus Melamin und Formaldehyd werden Kunststoffe und Lackharze hergestellt, ähnlich wie es aus Harnstoff und Formaldehyd begonnen worden war.

Die Umsetzungen des Formaldehyds erfordern keine irgendwie teure Apparaturen und machen technisch keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man davon absieht, daß es häufig wegen der großen Reaktionsfähigkeit schwer ist, die Reaktionen im rechten Augenblick zu beenden, wenn sie später nach Belieben wieder angeregt werden sollen. Die Reaktionen des Formaldehyd mit den Aminoverbindungen Harnstoff und Melamin, die zur Harzbildung ausgenutzt werden, sind schwer zu erforschen, denn Anfangs-, End- und Zwischenprodukte können bisher nicht definiert werden. Ähnlich war es 50 Jahre bei den Phenolharzen.

Staudinger schrieb noch im Jahre 1954 in seiner 405. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen

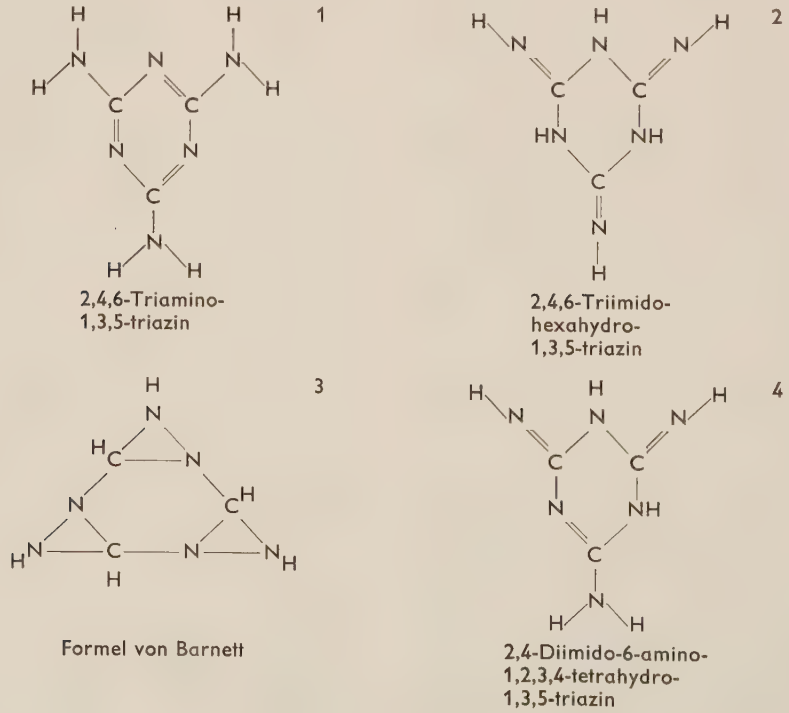


Abb. 1. Vgl. Text

(1): „Eine Untersuchung der Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd schien damals", d. i. nach dem Nachweis, daß Polyoxymethylene polymolekulare Gemische von Polyoxymethylendihydraten oder -dimethyläthern seien, „besonders verlockend, weil hier primär hochviskose Lösungen entstehen, die dann bei weiterer Kondensation in unlösliche Kondensate übergehen. Aber diese Arbeiten führten schon deshalb nicht zu einem positiven Ergebnis, weil die analytischen Zusammensetzungen der Kondensate von den erwarteten Werten abwichen ... Es ist als ein glücklicher Umstand zu bezeichnen, daß damals dieses Gebiet nicht weiter bearbeitet wurde, denn sonst wäre möglicherweise die Erforschung der eigentlich makromolekularen Stoffe unter anderen Gesichtspunkten erfolgt."

Die Entstehung der Melaminharze mit Formaldehyd in Wasser wurde von *R. Köhler* (2) und später von *A. Gams*, *G. Widmer* und *W. Fisch* (3) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren wertvoll und interessant und sind es noch; aber zur Aufklärung der Reaktionsabläufe führten sie damals nicht. Sie stellten, wenn auch unausgesprochen, die Aufgabe, die beteiligten Reaktionen und das Melamin selbst richtig zu formulieren.

Man war allgemein von der Formulierung des Melamin als 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin ausgegangen (Abb. 1, 1). Es wurde vielfach auch das entsprechende Triiminohexahydrotriazin (Abb. 1, 2) zur Diskussion gestellt. *Dewar* und *Paolini* (4) konnten jedoch kürzlich feststellen, daß die Imidoformel keinesfalls richtig sein kann. Sie entschieden sich für die des Triamin, weil ihre Rechenergebnisse dieser näher kommen.

Als weitere Formeln waren von *C. R. Barnett* (5) – wenn auch wenig überzeugend – Dreiringe am Triazinring (Abb. 1, 3), von *Ostrogovich* (6) eine Zwischenform, das 4-Amino-2,6-diimido-1,2,5,6-tetrahydro-1,3,5-triazin (Abb. 1, 4) vorgeschlagen. Wir haben (7) – damals ohne Kenntnis von dem Vorschlag *Ostrogovich* – Melamin als ein dreifaches Assoziat (Abb. 2, 1) des 2,6-Diamino-4-imido-3,4-dihydro-1,3,5-triazin formuliert. Wir hatten Aufschlämmungen von Melamin in Wasser und Säuren und Laugen titriert. Die Reaktionen seien schematisch angegeben.

$$\text{Melamin} = (M)_3$$

$$(M)_3 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} 3\,(MH)^{\bullet}\,OH'$$

$$(M)_3 \overset{HX}{\rightleftharpoons} [(M)_3X]'H^{\bullet} \overset{HX}{\rightleftharpoons} [(M)_2X]'H^{\bullet} \overset{HX}{\rightleftharpoons} [MX]'H^{\bullet}$$

$$[MH]^{\bullet}OH' + HX \rightleftharpoons [MH]^{\bullet}X' + H_2O$$

$$[MH]^{\bullet}X' + \overset{MeOH}{\rightleftharpoons} [MH]^{\bullet}OH' + MeX$$

$$[MX]'H^{\bullet} + H_2O \rightleftharpoons [MH]^{\bullet}OH' + HX$$

$$[MX]'H^{\bullet} + MeOH \rightleftharpoons (M)_3 + MeX + H_2O$$

$$[MH]^{\bullet}OH' + [(M)_3X]'H^{\bullet} \rightleftharpoons [MH]^{\bullet}[(M)_3X]' \ .$$

Das Assoziat wird durch Wasser zur monomeren Molekel aufgespalten; sie lagert ein Mol Wasser zur einsäurigen Melaminbase an, die mit Säuren titrierbar ist. An das assoziierte Melamin wird, von dem Salz der Melaminbase zu unterscheiden, Säureanion zu einer Melaminsäure angelagert. Dabei wird das Assoziat mit steigender Säuremenge von der Säure des trimeren über die des dimeren zu einer Säure des monomeren Melamin abgebaut. Die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration, des p_H, bei der Titration mit Salzsäure sind so zu erklären. Bei der auf völlig anderem Wege verlaufenden p_H-Änderung während der Rücktitration mit Lauge läßt sich als erster Vorgang das Freisetzen der Base von dem Entzug des Anions aus der Säure und von der Assoziation der Melaminmolekel unterscheiden.

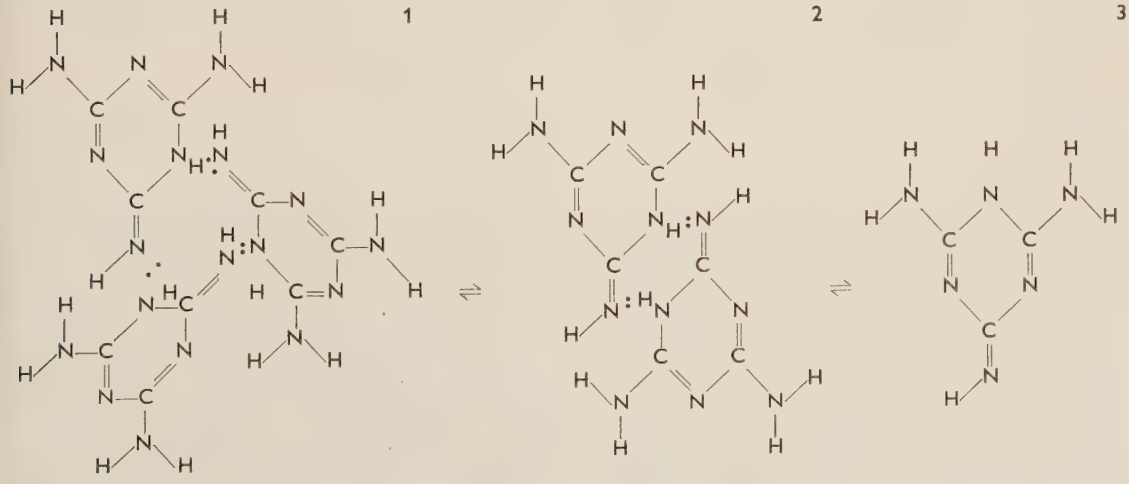


Abb. 2. Vgl. Text

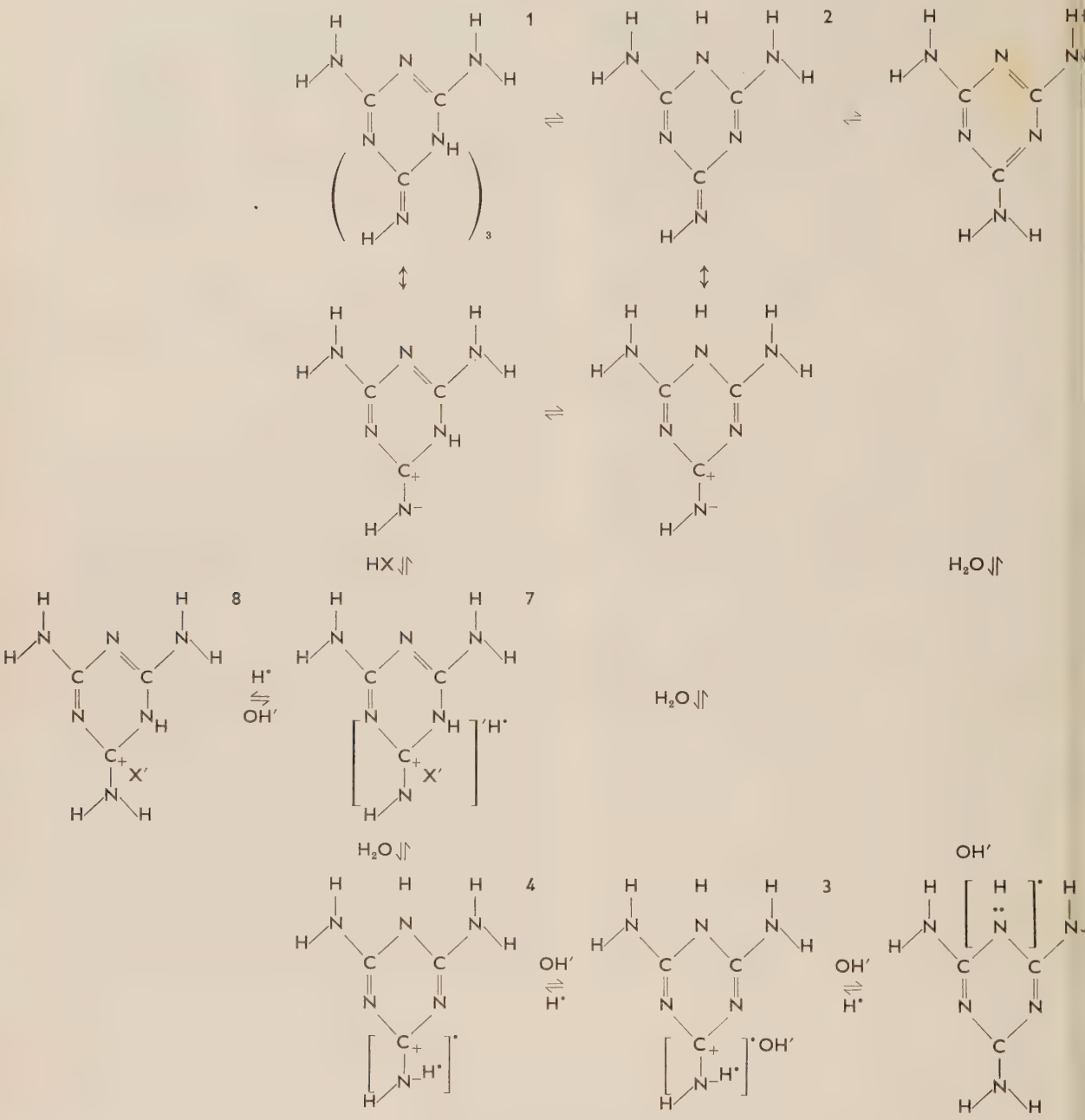


Abb. 3. Vgl. Text

In Abb. 2 und 3 ist Melamin als dreifaches Assoziat des Diamino-imido-dihydro-triazin dargestellt; als Monomeres wäre nur das symmetrische (Abb. 2, 3) spannungsfrei und stabil. Es ist in äußerst geringer Menge im Gleichgewicht mit dem Assoziat. Wasser lagert sich an dieses Monomere (Abb. 3, 2) an, und so verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Wassermenge allmählich zu Gunsten des Monomeren. Diese Anlagerungsverbindung (Abb. 3, 3) ist die Melaminbase. Sie bildet mit Säuren Salze (Abb. 3, 4) und wandelt sich bei Zusatz von Alkali in eine Base des Triamino-triazin (Abb. 3, 5) um. Durch wasserentziehende Mittel, im Vakuum oder durch starkes Erwärmen könnte daraus das Triamin (Abb. 3, 6) entstehen.

Anders werden Anionen an das Assoziat (Abb. 3, 1) der monomer nicht stabilen Form des Diamino-imids aufgenommen und das Assoziat mit steigender Säuremenge abgebaut, so daß schließlich eine Anlagerungs-

säure des sonst monomer instabilen Diamino-imido-dihydrotriazins (Abb. 3, 7) entsteht. Mit überschüssiger Säure entsteht daraus die nicht dissoziierte Säure als scheinbares Salz (Abb. 3, 8).

Wir dürfen somit für die Beschreibung der Harzbildung die symmetrische Formel des Diamino-imido-dihydro-triazin unterstellen, für das stark alkalische und stark saure Gebiet die des Triamino-triazin zu Hilfe nehmen und überzeugen uns davon, daß damit die Beobachtungen und Meßergebnisse zu deuten und zu begründen sind.

Der erste Schritt zur Harzbildung ist zweifellos die Bildung von Methylolverbindungen. Auf Grund der Formel Abb. 3, 2 = Abb. 4, 1 sind 5 Wasserstoffatome, die am Stickstoff außerhalb des Ringes gebunden sind, durch Methylolgruppen zu ersetzen. Man kann erwarten, daß mit einem Mol Formaldehyd auf ein Mol Melamin ein Monomethylolmelamin (Abb. 4, 2) entsteht. Das Sauerstoffatom dieser Methylolgruppe wäre über eine Protonbindung an den dem Aminostickstoff benachbarten Ringstickstoff gebunden. Ein zweites Mol Formaldehyd könnte dann an den zweiten Aminostickstoff treten (Abb. 4, 3). Diese Methylolgruppe wäre nicht gebunden. Die dritte Molekel Formaldehyd kann an jedes der beiden Amino-Stickstoffatome treten. In einem Falle (Abb. 4, 4) entsteht eine zweite nicht gebundene Methylolgruppe, im anderen (Abb. 4, 5) eine Doppelgruppe, die in sich über ein Proton gebunden ist, jetzt sind die beiden Sauerstoffatome der beiden Methylole über eines der beiden Protonen der Hydroxylgruppen miteinander verbunden. Beide Trimethylolmelamine stünden miteinander im Gleichgewicht. Eine weitere Molekel Formaldehyd kann die Aminogruppen (Abb. 4, 6), eine fünfte auch die Imidogruppe (Abb. 4, 7) absättigen.

Wir unterscheiden somit drei verschiedene Methylolarten (Abb. 5):

1. Die erste ist ungebunden, der Sauerstoff nicht durch Protonbildung beansprucht, dafür das Proton der Hydroxylgruppe fest gebunden und diese im Ganzen gelockert.

2. Bei der zweiten ist der Sauerstoff der Hydroxylgruppe über ein Proton an den benachbarten Ringstickstoff gebunden. Die Methylolgruppe ist dadurch in sich gefestigt, das Proton der Hydroxylgruppe gelockert.

3. Bei der dritten sind die Sauerstoffe zweier Methylolgruppen über das Proton der einen Hydroxylgruppe aneinander gebunden und dadurch diese Hydroxylgruppe und das Proton der anderen gelockert.

Die Reaktionen dieser dritten Gruppe sind am schwersten zu übersehen. Der Bau entspricht etwa dem des Formaldehyd in kalter, wäßriger Lösung (Abb. 6, 1). Auf Grund von Messungen der Brechungszahl in Formaldehydlösungen vermuten wir jedenfalls, daß Formaldehyd, wenn er nicht als Polyoxymethylen, dann bei etwa 60° bis 90° als Hydrat des dimeren Formaldehyds (Abb. 6, 2) vorliegt; die Temperatur dürfte von der Konzentration beeinflußt sein. Wir müssen damit rechnen, daß beim Erwärmen mit Wasserüberschuß die Protonbindung zwischen den Sauerstoffatomen gelöst wird und zwei Methylolgruppen der ersten Art (Abb. 6, 3) entstehen. Ohne überschüssiges Wasser aber und ohne Formaldehydüberschuß erwärmt, spaltet die Gruppe Wasser (Abb. 6, 4) und dann Formaldehyd (Abb. 6, 5) ab, und es entsteht die dipolare Stickstoff-Methylengruppe. Daran kann, wenn noch genügend vorhanden ist, Wasser angelagert werden; es resultiert eine Methylolgruppe der ersten Art (Abb. 6, 6), und es wurde lediglich Formaldehyd abgegeben. Es kann aber auch eine Methylolgruppe der zweiten Art angelagert werden, dann entsteht eine sogen. Ätherbrücke zwischen zwei Melaminmolekeln (Abb. 6, 7). Schließlich könnte der Stickstoff-Methylen-Dipol wie Formaldehyd auch in eine Aminogruppe in Melamin aufgenommen werden, so daß zwei Melaminmolekeln durch eine sogen. Methylenbrücke (Abb. 6, 8) verbunden würden. Die Reaktionen der dritten Gruppe werden von der vorhandenen Menge Wasser und Formaldehyd gesteuert.

Eine Gruppe der ersten Art reagiert genügend erwärmt oder sauer mit einer der zweiten (Abb. 7, 1–3) oder der dritten (Abb. 7, 4–6) zu Ätherbrücken. Sie sind stabil mit der Gruppe zweiter, instabil mit der dritten Art. Diese können ein Methylol 1. Art und Formaldehyd abspalten, und es verbleibt eine dipolare Stickstoff-Methylen-Gruppe (Abb. 7, 7), die z. B. wieder eine Methylenbrücke (Abb. 7, 8) begründen könnte. Die Ätherbildung haben wir ähnlich bei Harnstoff diskutiert (8) und als Reaktion des *o*- mit dem *p*-Oxylbenzylalkohol zu Phenolharzen kennengelernt (9).

Die Methylolgruppe der zweiten Art endlich kann außer den erwähnten Reaktionen bei sehr hoher Temperatur (Abb. 8), jedenfalls mit der Umlagerung der Melaminmolekel in das Triaminotriazin, mit dem dabei abgespaltenen Proton Wasser bilden, und

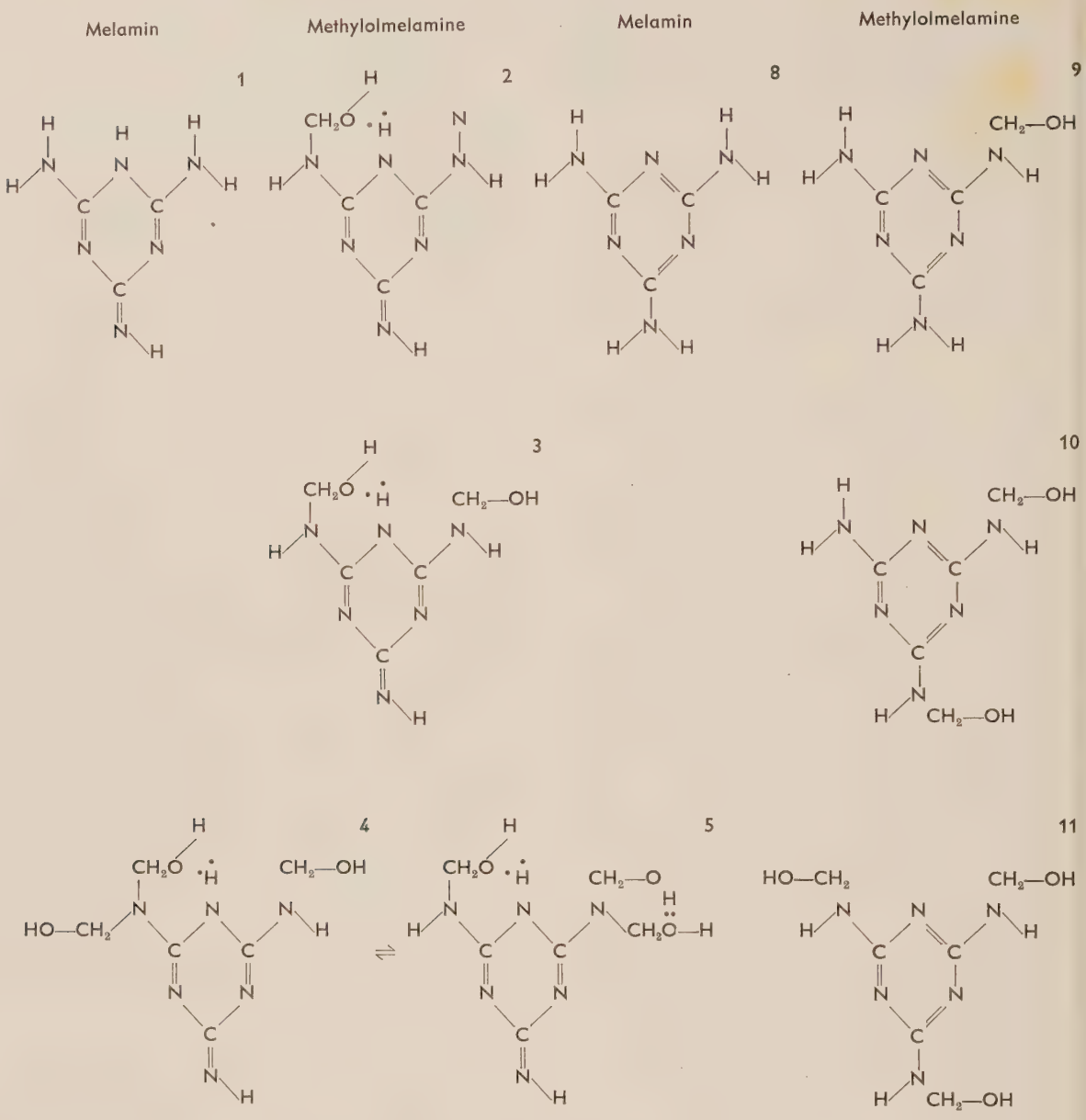


Abb. 4. Vgl. Text

es verbleibt eine dipolare Melaminmolekel, welche eine örtlich getrennte Stickstoff-Methylen-Gruppe mit den Reaktionsmöglichkeiten der dipolaren Stickstoff-Methylengruppe, die aus der Methylolgruppe dritter Art entstehen kann, darstellt.

Wenn wir nun die Methylolverbindungen des Melamin auf die Beteiligung der Methylolarten durchsehen, so finden wir (Abb. 4), daß

1. Monomethylolmelamin nur eine Gruppe der zweiten Art,

2. Dimethylolmelamin eine Gruppe der zweiten und eine der ersten Art,

3. Trimethylolamin eine Gruppe der zweiten und eine der dritten oder im Gleichgewicht damit eine der zweiten und zwei der ersten Art,

4. Tetramethylolmelamin von jeder Art eine Gruppe und

5. Pentamethylolmelamin eine Gruppe der zweiten, eine der dritten und zwei der ersten Art aufweisen können.

6. Hexamethylolmelamin ist von Triaminotriazin abzuleiten (Abb. 4, 14) und hat drei Gruppen der dritten Art.

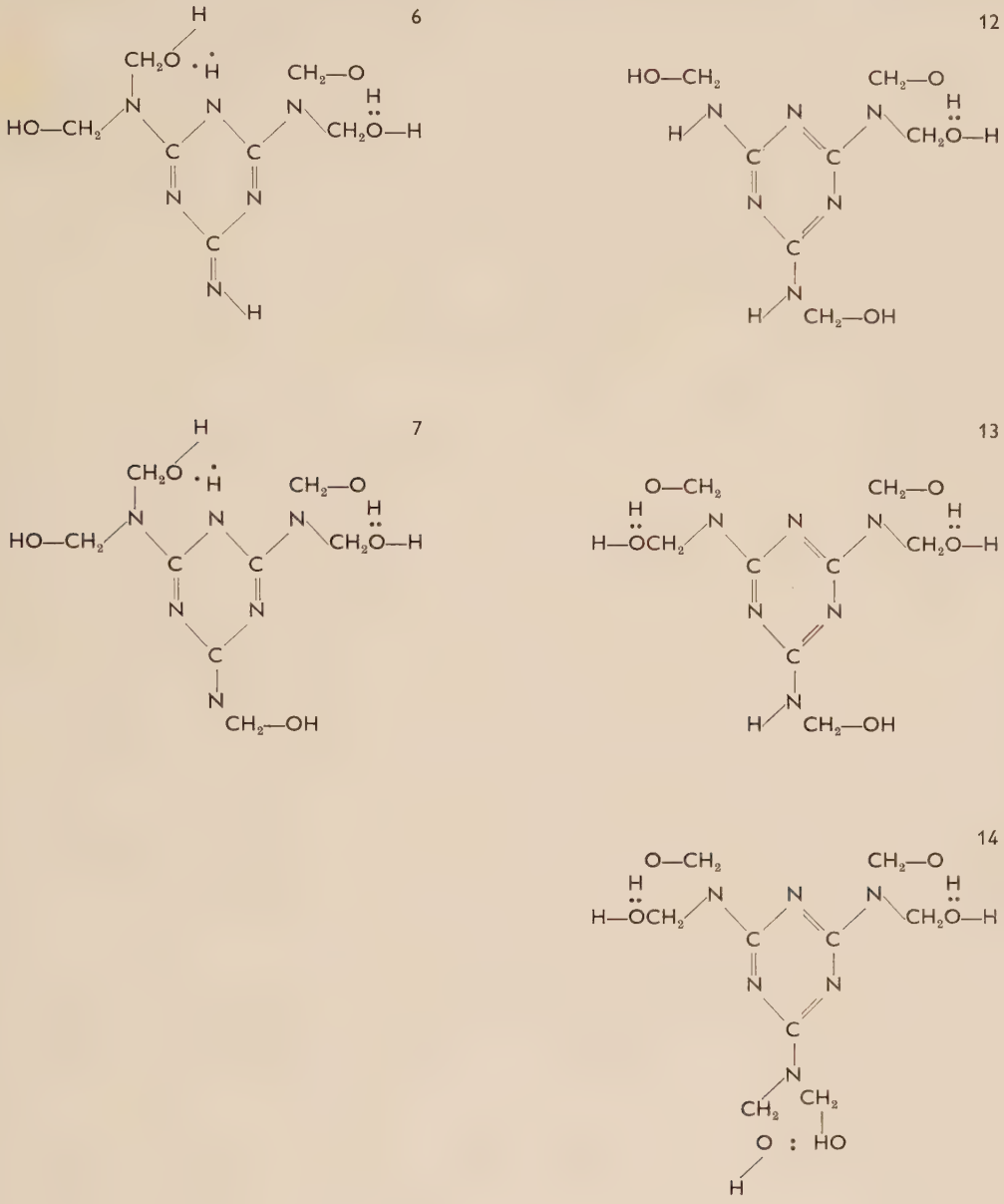


Abb. 4. (Fortsetzung)

Daraus würde sich ergeben, daß Monomethylmelamin wäßrig bei nicht zu hohen Temperaturen keine Verbindung von Melaminmolekeln ergibt, Dimethylolmelamin Verbindungen mit maximal einem Vernetzungselement je Melaminmolekel, Trimethylolmelamin wieder mit maximal einem, und ebenfalls Tetramethylolmelamin maximal mit einem Vernetzungselement. Erst das Pentamethylolmelamin vermag wäßrig bei nicht zu hohen Temperaturen zwei Vernetzungselemente je Melaminmolekel zu bilden.

Nach dem Vorstehenden können wir verstehen, daß *R. Köhler* (2) bei seinen Versuchen in erster Linie Ätherbrücken feststellte und weiterhin die Entstehung von Methylenbrücken unter Abspaltung von Formaldehyd und Wasser; sie stammen aus den Methylolgruppen der dritten Art.

Auch die Versuche von *Gams*, *Widmer* und *Fisch* (3) werden damit verständlich. Sie hatten in 4 Versuchen 2, 3, 4 und 6 Mol Formaldehyd als 30%ige Lösung in Wasser mit dem p_H ca. 8 auf 70° erwärmt und unter Rühren 1 Mol Melamin zugesetzt. Es löste

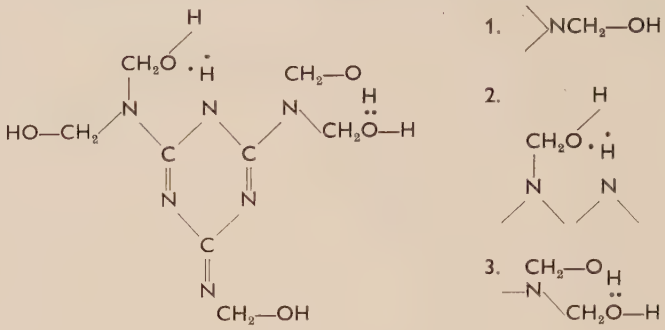


Abb. 5. Vgl. Text

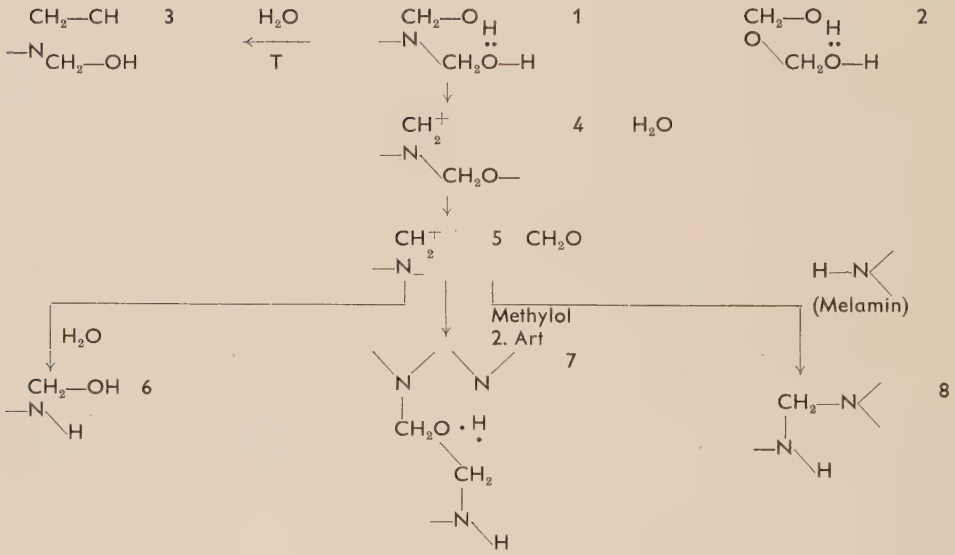


Abb. 6. Vgl. Text

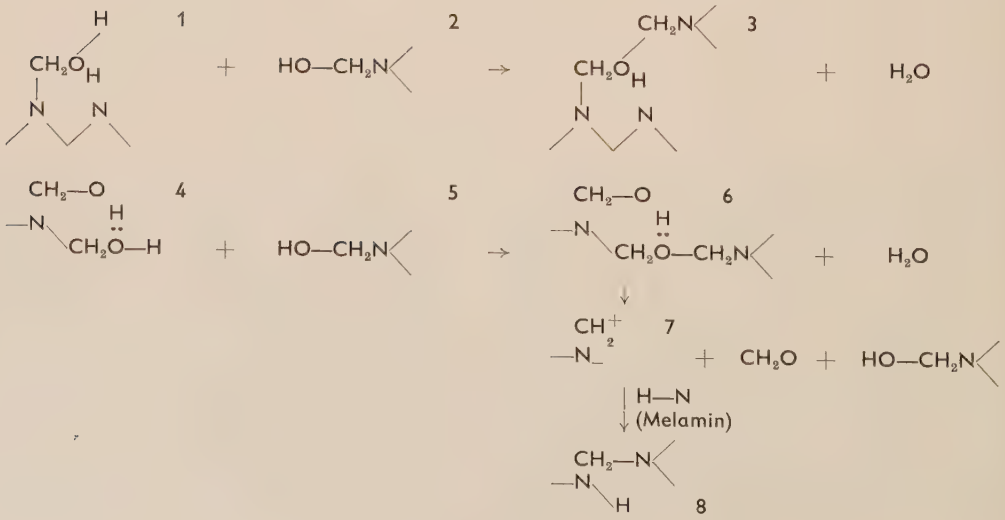


Abb. 7. Vgl. Text

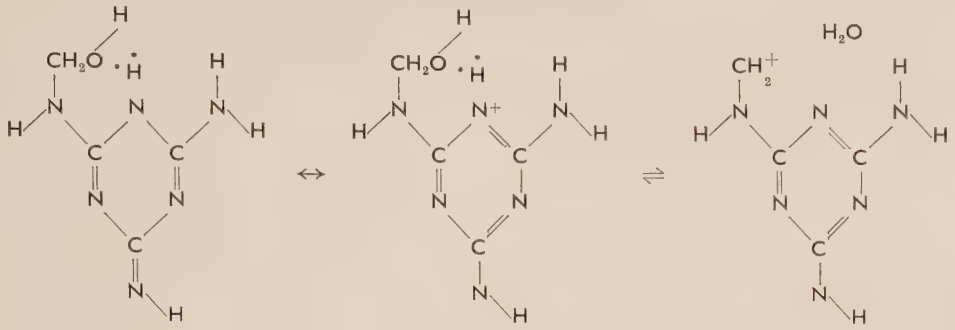


Abb. 8. Vgl. Text

sich innerhalb von 2 Minuten klar auf. Bei 80° führten Sie die Kondensation weiter, bis eine Probe in der Kälte mit der gleichen Menge Wasser eine Harzfällung gab. Die Harzlösungen wurden in Schichten von ca. 1 mm 20 h bei 120° zu harten, klaren Harzen gehärtet. Durch Verbrennungsanalyse wurden Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ermittelt, der Sauerstoff ergab sich als Differenz. Daraus wurde die Zahl der außerhalb des Ringes gebundenen Kohlenstoff- und Sauerstoffatome berechnet, als C_F und O_S bezeichnet. Eine Abschätzung ergibt, daß die Differenz beider die Summe der vollständigen Vernetzungselemente, das sind Äther- oder Methylenbrücken, angibt. Die Zahl der Methylolgruppen liegt zwischen der Differenz 2 $O_S - C_F$, wenn es sich um Äther-, und O_S, wenn es sich um Methylenbindungen handelt.

Wir haben die Ergebnisse graphisch (Abb. 9) wiedergegeben. Interessant und bisher unverständlich ist die Stufenkurve, die sich eindeutig für die Zahl der Vernetzungselemente je Melaminmolekel ergibt. Bis etwa $^3/_4$ Mol Formaldehyd/Mol Melamin ist keine Vernetzung zu vermuten. Bei 2 Fo/M sind bereits $^3/_4$ errechnet, von 3 bis $4^1/_2$ Fo/M ist die Zahl konstant 1, danach steigt sie ähnlich wie zu Beginn weiter auf 2.

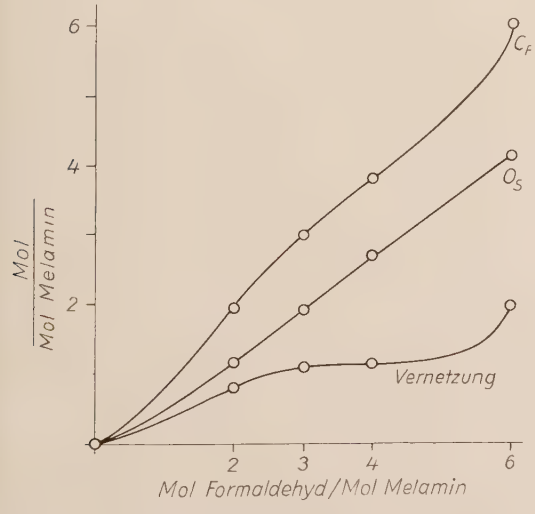


Abb. 9. Vgl. Text

Die Stufenkurve ergibt sich ohne weiteres aus den Reaktionsmöglichkeiten der in Abb. 4 wiedergegebenen Folge von Methylolmelaminen, wenn die Diamino-imid-Formel zu Grunde gelegt wird. Denn vom Dimethylol- bis zum Tetramethylolmelamin trifft jeweils nur ein Methylol 1. Art auf eines oder mehrere 2. oder 3. Art; oder aber es treffen zwei der 1. Art auf nur eines anderer Art, so daß immer nur ein Vernetzungselement je Melamin, nur ein Äther entstehen kann. Erst im Pentamethylolmelamin treffen zwei Methylolmelamine 1. Art auf eines 2. und eines 3. Art, so daß erst das Pentamethylolmelamin zwei Vernetzungselemente je Melaminmolekel verwirklichen kann, deren eines ein Äther ist, das andere ein Methylen sein kann.

Da in Lösung, wie der späte Anstieg der Sauerstoffkurve anzeigen kann, nicht aller Aldehyd schon an Melamin gebunden ist, so daß erst bei 6 Fo/M die Erhöhung der Zahl der Methylolgruppen im Melamin in der Lösung auf 5 erreicht wird, ist auch der Kurvenverlauf der Vernetzungselemente in Übereinstimmung mit unserer Ableitung. Da im trockenen Harz auch bei 6 Fo/M kein Kohlenstoffmangel gefunden wurde, ist zu vermuten, daß nach der Harzbildung bei der höheren Temperatur von 120° die Triaminotriazinform so weit stabilisiert ist, daß auch ein sechstes Mol Formaldehyd aufgenommen werden kann.

Melaminlackharze, unser eigentliches Arbeitsgebiet, werden allgemein so hergestellt, daß man zunächst alkalisch ein wäßriges Melaminharz entstehen läßt, das dann sauer

mit Alkohol veräthert wird. Dabei wird nicht etwa ein trockenes Methylolmelamin isoliert, um es dann zu veräthern; man entfernt vielmehr das Wasser während der Umsetzung durch Destillation eines Gemisches von Wasser und Alkohol. Zur besseren Abscheidung des Wassers nach der Kondensation des Dampfes außerhalb des Reaktionsgefäßes wird vielfach ein aromatischer Kohlenwasserstoff zugesetzt. Das Wasser wird ausgeschieden, das Gemisch von Alkohol und dem Aromaten in das Reaktionsgefäß zurückgeführt.

Man kann nun den Verlauf der Reaktion auf einfache Weise überprüfen, wenn man in einer Probe, die entnommen wird, den Festkörper bestimmt, wenn man also eine Probe auf einem Blech z. B. bei 120° 1^h im Wärmeschrank beläßt und das Gewicht der zurückbleibenden Substanz wiegt. Bezieht man diesen Festkörper auf das vorhandene Melamin, so erhält man die Harzausbeute bezogen auf Melamin. Dieselbe Zahl läßt sich andererseits aus den Molekulargewichten der an der Reaktion beteiligten Stoffe errechnen. Man hat so eine außerordentlich einfache Möglichkeit, Vorstellungen, die man sich über den Ablauf der Reaktion macht, mit dem Verlauf der Reaktion zu vergleichen.

Wir haben ein Gemisch von Melamin, wäßriger, methanolhaltiger Formaldehydlösung, mit dem p_H 11 – sehr alkalisch also –, von Butylalkohol und Benzol zum Sieden auf ca. 80° erhitzt und im Verlaufe der folgenden Stunden die Harzausbeute bestimmt. Es waren 6,1 Mol Formaldehyd mit 1 Mol Melamin im Gemisch. Wir geben die Ergebnisse in graphischer Darstellung wieder (Abb. 10.) Die Ausbeute steigt zunächst an, bis sie der des aus zwei Molekeln eines Pentamethylolmelamin sich bildenden Äthers mit 8 Methylolgruppen entspricht. Die folgende halbe Stunde bleibt sie konstant, steigt dann wieder bis zu einer Höhe, die einem Dimelaminäther mit 10 Methylolgruppen entspricht. Anschließend fällt sie dann ab.

In diesem Falle dürfen wir für die Darstellung der Harzbildung nicht die Diaminoimido-Form des Melamin zu Grunde legen, sondern müssen wir von der Triaminoform ausgehen (Abb. 4). Dabei wird zunächst an jeden Aminostickstoff eine Molekel Formaldehyd bis zum Trimethylolmelamin (Abb. 4, 11) aufgenommen, ohne daß sich Harz bildet, da ja nur Methylolgruppen einer, der 1. Art, gebildet werden. Erst mit der Aufnahme einer 4. Molekel (Abb. 4, 12) entsteht auch eine andere 3. Art, die mit den vorher entstandenen Äther zu bilden vermag. Die Steigerung der Reaktionsmöglichkeit ist am größten, wenn weiterhin die Hälfte des Melamins eine 5. Molekel Formaldehyd aufgenommen hat. Danach nimmt sie wieder ab, denn das Pentamethylolmelamin (Abb. 4, 13) hat wieder nur 2 Gruppen einer, jetzt der 3. Art, und einer anderen der 2. Art, die miteinander Äther zu bilden vermögen. Das Hexamethylolmelamin (Abb. 4, 14) trägt nur noch Methylolgruppen einer, und zwar 3 der 3. Art.

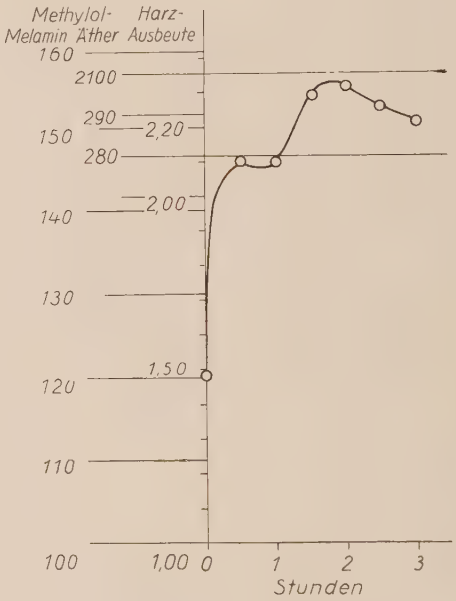


Abb. 10. Vgl. Text

Es ist danach ohne weiteres verständlich, daß die außerordentlich rasch verlaufende Aufnahme von Formaldehyd keine Ausbeutesteigerung im Gefolge hat, wenn das Gemisch von Tetra- und Pentamethylolmelamin zum Äther reagiert. Die an und für sich wegen der Abgabe von Wasser sogar zu erwartende Ausbeuteminderung kann durch Aufnahme von Formaldehyd an den eben entstehenden Äther ausgeglichen werden. Der Äther aus 2 Molekeln Melamin ist mit 10 Methylolresten abgesättigt. Er kann weiterhin zu Äthern mit steigender Zahl von Melaminmolekeln und niederer Ausbeutezahl reagieren. Nicht abgesättigte Äther können überdies in Methylenmelamin übergehen, abgesättigte erst nach Abspaltung von Formaldehyd. Die hier gemessene Abnahme nach

der Sättigung des Äthers schreiben wir allerdings der Aufnahme von Methanol an die Stickstoff-Methylengruppen statt der Bildung von Melaminmethylenen zu.

Schließlich wird nach allem auch verständlich, daß wohl das Hexamethylolmelamin, welches mit großer Salzsäuremenge, nicht aber das, welches aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung hergestellt wird, selbst wenn es mit großem Überschuß von Formaldehyd versucht würde, die theoretische Zusammensetzung erreicht (3), denn es leitet sich das erste vom Säureaddukt (Abb. 3, 8) mit 3 Aminogruppen, das zweite von der wäßrigen Base (Abb. 3, 3) mit 2 Amino- und einer substituierten Ammoniumgruppe her. Die Umwandlung auch dieser in eine Aminogruppe (Abb. 3, 5) durch Steigerung der Konzentration der Hydroxylionen, des p_H, kann nicht ausgenützt werden, weil, wie Formaldehyd dann in Methanol und Ameisensäure zerfällt, entsprechend die Methylolgruppen 3. Art instabil werden.

Zusammenfassung

Die Harzbildung von Melamin mit Formaldehyd verläuft über Methylolmelamine, die sich im mittleren p_H-Bereich zwischen etwa 4 bis 8 von einem Diaminoimido-dihydro-triazin ableiten. Stark sauer und stark alkalisch ist die Triamino-triazin-Formel zu Grunde zu legen.

Es sind 3 Arten von Methylolgruppen zu unterscheiden:

1. eine freie mit gelockerter Hydroxylgruppe,
2. eine an benachbarten Stickstoff protongebundene mit gelockertem Proton des Hydroxyl und
3. eine in sich protongebundene Doppelmethylolgruppe mit gelockertem Proton einer Hydroxylgruppe.

Die Gruppe 1. Art kann jeweils mit einer 2. oder 3. Art Äther bilden. Die Äther der Gruppe 2. Art sind stabil, der der 3. Art nicht. Eine Gruppe 3. Art kann Wasser, deren Äther ein Methylolmelamin 1. Art und beide müssen anschließend Formaldehyd abspalten, so daß eine dipolare Stickstoff-Methylen-Gruppe entsteht. Anders bildet nach Protonumlagerung im Melamin die Gruppe 2. Art dipolare Stickstoff-Methylenverbindungen. Beide können Wasser, Alkohole und andere Verbindungen mit gelockertem Proton z. B. Melamin zu Methylendimelamin, Methylolmelamin 2. Art zu einem Äther anlagern.

Schrifttum

1) *Staudinger, H.* u. *K. Wagner*, Makrom. Chem. **12**, 170 (1954).
2) *Köhler, R.*, Kunstst. Technik **11**, 1 (1941); Kolloid-Z. **103**, 138–144 (1943).
3) *Gams, A., G. Widmer* u. *W. Fisch*, Helv. chim. acta **24** (1941)-*Engi*-Festschrift.
4) *Dewar, M. J. S.* and *L. Paolini*, The electronic structure of melamine.
5) *Barnett, C. E.*, Z. physik. chem. **54**, 797, 1479 (1950).
6) *Ostrogovich, A.*, Gaz. chim. ital. **65**, 566 (1935).
7) *Ehlers, Joh. F.*, Farbe u. Lack **63**, 384 (1957).
8) *Ehlers, J. F.*, Kunststoff Rdsch. **3**, 193 (1956).
9) *Ehlers, J. F.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **130**, 161, 165 (1953); **131**, 137, 145 (1953); **132**, 2 (1953). Kunststoff-Rdsch. **1**, 51 (1954).

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Ionotrope Gele mit Kapillarstruktur als Filter

Von Heinrich Thiele und Klaus Hallich

Mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 19. Januar 1959)

Einleitung

Bei der frontalen Diffusion von Gegenionen in das Sol eines Polyelektrolyten bilden sich ionotrope Gele mit zahlreichen, parallel aneinander gelegenen, runden und gleichmäßigen Kapillaren (1, 2, 3). Die Bildung dieser Struktur läßt sich durch eine tropfige Entmischung erklären: Die Gelbildung erfolgt unter Dehydratation, das freiwerdende Wasser sammelt sich in Tröpfchen auf der primär gebildeten Gelmembran. Im weiteren Verlauf der Gelbildung werden diese Tröpfchen vor der Zone der Gelbildung hergeschoben und prägen dem Gel eine Kapillarstruktur auf.

Als Beispiel sei die Bildung von Kupferalginat aus Natriumalginat und Kupfernitrat angeführt, sie verläuft formal nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Sol}}{2\,Na^+(\text{Alginat})^-} + \underset{\text{Elektrol. I}}{Cu^{2+}(NO_3)_2^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{Gel}}{Cu^{2+}(\text{Alginat})_2^{2-}} + \underset{\text{Elektrol. II}}{2\,Na^+NO_3^-}$$

Das schwerlösliche Kupferalginat – Wassergehalt 98 Gew.-% – bildet die Wandungen der Kapillaren, ihr Inhalt ist eine verdünnte Lösung von Natriumnitrat und überschüssigem Kupfernitrat.

Im einzelnen hängt die Ausbildung der Kapillarstruktur von einer Reihe von Faktoren ab, besonders wichtig sind: Art und Konzentration von Gegen- und Nebenion, p_H-Wert der Elektrolytlösung, Art, Konzentration und Kettenlänge des Polyelektrolyten sowie Zusätze nichtgelbildender Elektrolyte zum Sol. Die folgenden Abbildungen zeigen Kapillaren eines Kupferalginatgeles:

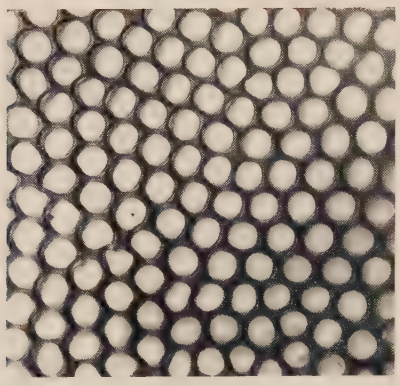


Abb. 1. Kapillaren eines Cu-alginatgeles mit Rutheniumrot angefärbt. 120fach

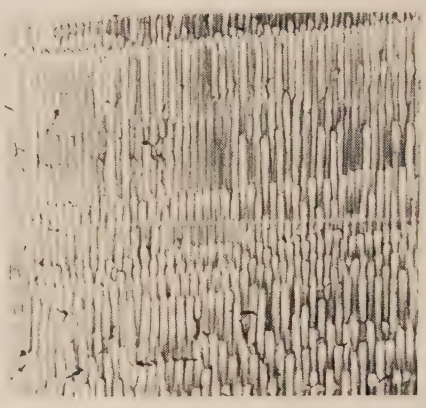


Abb. 2. Kapillaren im Längsschnitt. 40fach

Es liegt nahe, ionotrope Kapillargele als Filter mit einer annähernd konstanten Porengröße und Porenlänge zu verwenden. Schon früher hat man versucht, auf anderem Wege zu derartigen Filtern zu gelangen.

Kollodiummembranen abgestufter Porengröße wurden von *Bjerrum* und *Manegold* sowie *Elford* (4, 5) dargestellt. *Berndel* (6) erhielt durch wiederholtes Ausziehen von gebündelten Glasrohren in der Hitze nahezu homokapillare Filter, welche von *Manegold* und *Böhme* (7) untersucht wurden. In neuerer Zeit stellte *Akobjanoff* Filter aus Bündeln von Kunststoffäden her (8).

Die meist verwendeten Filtermembranen haben eine unregelmäßige Struktur, wie elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen (9, 10, 11, 12). Die umfangreiche Literatur über Filter und Filtration findet man in grundlegenden und zusammenfassenden Werken (13, 14, 15) sowie in einer neueren Sammlung der Literatur (16).

Ionotrope Gele haben zwar Isokapillaren, sie sind aber für eine Verwendung als Filter zu weich. Die Wandungen der kapillaren Röhren müssen verfestigt werden, ohne Durchmesser und Anzahl der Kapillaren zu verändern. Dieses gelingt durch Tränken des Geles mit einem oder mehreren Monomeren und Polymerisieren oder Kondensieren in der Wärme[1]).

Die in den folgenden Abschnitten mitgeteilten Ergebnisse wurden an Filtern aus Polymethacrylsäuremethylester ermittelt. Diese Filter sind mechanisch fest, gegen das Licht betrachtet durchscheinend und zeigen im Auflicht einen auch bei *Berndel*-Filtern beschriebenen Seidenglanz. Für die chemische Beständigkeit gelten die für Polymethacrylsäuremethylester bekannten Daten.

Die folgenden Abb. zeigen Dünnschnitte von Filtern im Durchlicht und eine Filteroberfläche bei schräger Beleuchtung.

Hohlraumvolumen

Das Hohlraumvolumen wurde auf vier verschiedene Arten ermittelt:

1. Durch Füllung aller Hohlräume mit Wasser,
2. durch Füllung aller Hohlräume mit Benzin,

[1]) DP 1011853 und BP angemeldet.

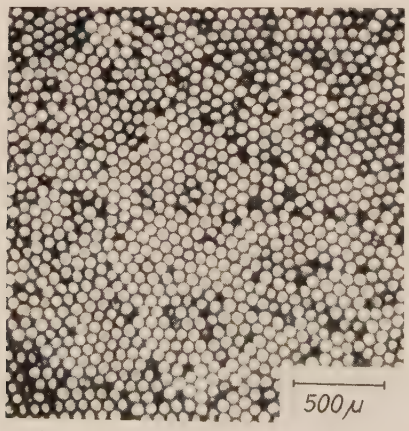


Abb. 3. Filter aus Cu-alginat, Porendurchmesser 50 µ

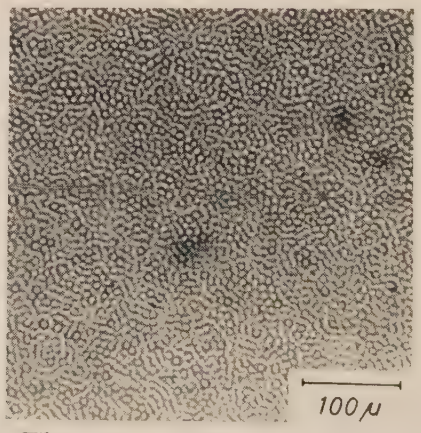


Abb. 4. Filter aus Pb-alginat, Porendurchmesser 5 µ

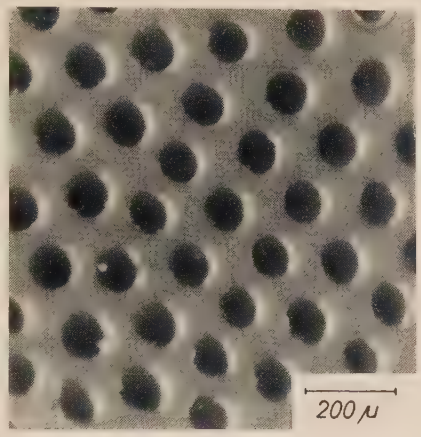


Abb. 5. Oberfläche schräg beleuchtet. Porendurchmesser 100 μ

3. mit Hilfe der Dichte der kompakten Substanz,
4. aus Porenanzahl und Porenradius.

Bezeichnet man das Gewicht eines trockenen Filters mit G_L – alle Kapillaren sind mit Luft gefüllt –, das Gewicht eines Filters, dessen sämtliche Hohlräume mit Wasser gefüllt sind, mit G_W und das Volumen des Filters mit V, setzt man weiter die Dichte des Wassers bei Zimmertemperatur gleich eins, so gilt für das Hohlraumvolumen:

$$W = \frac{(G_W - G_L)}{V} .$$

Zur Bestimmung von G_W werden zunächst alle Hohlräume im Vakuum mit Äthanol gefüllt, dann wird der Alkohol gegen Wasser ausgetauscht. Nur so kann man alle Hohlräume füllen. Das Volumen des Filters – kompakte Substanz + Hohlräume – wird durch Messung des Auftriebes in Wasser mit der *Westphal*schen Waage bestimmt, das Wasser dringt dabei nicht in die Kapillaren ein.

Das Hohlraumvolumen läßt sich ferner durch eine zweifache Volumenbestimmung ermitteln. Ist V das Gesamtvolumen des Filters und V' das Volumen der kompakten Substanz im Filter, so gilt:

$$W = \frac{V - V'}{V} .$$

Bedeutet G_L das Gewicht des Filters in Luft und $(G)_W$ das Gewicht des Filters in Wasser, wobei das Wasser nicht in die Kapillaren eindringen darf, so ist:

$$V = G_L - (G)_W .$$

Analog wird V' bestimmt, man benutzt statt des Wassers Benzin. Dieses dringt in die Hohlräume des Filters ein. Um die Luft vollständig zu verdrängen, muß kurz evakuiert werden. V' ergibt sich dann

$$V' = (G_L - G_B) \cdot \frac{1}{\varrho_B} ,$$

wobei G_B das Gewicht des luftfreien Filters in Benzin und ϱ_B die Dichte des Benzins bei der Versuchstemperatur ist.

Eine dritte Möglichkeit zur Bestimmung des Hohlraumvolumens ergibt sich, wenn man die Dichte der Wandsubstanz kennt. Durch oxydativen Abbau kann das Alginat entfernt werden, so daß die kompakte Substanz nur noch aus Polymethacrylsäuremethylester besteht, dessen Dichte bekannt ist. W ergibt sich dann:

$$W = \frac{V - G_L \cdot \frac{1}{\varrho}}{V} \text{ Polymer.}$$

Aus der Kapillarenzahl pro cm² und dem Kapillarenradius in cm kann das Hohlraumvolumen berechnet werden. Die Fläche der Kapillaren pro cm² ist zahlenmäßig gleich dem Hohlraumvolumen, wenn man annimmt, daß die Kapillarenwand keinerlei Hohlräume enthält. Ist N die Kapillarenwand pro cm² und r ihr Radius in cm, so ist das Hohlraumvolumen

$$W = N \cdot \pi \cdot r^2 .$$

Anzahl und Radius der Kapillaren sind auf beiden Seiten des Filters verschieden, bedingt durch eine gleichmäßige Zunahme des Kapillarendurchmessers bei gleichzeitiger Abnahme der Kapillarenanzahl im Laufe der Gelbildung. Diese Strukturänderung ist auf eine Zunahme des Natriumnitratgehaltes im Sol zurückzuführen. Es ist:

r_E : Kapillarenradius auf der Elektrolytseite (bezogen auf die Gelbildung durch frontalen Ionenstrom)
N_E: Kapillarenanzahl/cm² auf der Elektrolytseite
r_S : Kapillarenradius auf der Solseite
N_S: Kapillarenanzahl/cm² auf der Solseite.

Für ein Filter gilt stets:

$$\begin{gathered} r_E < r_S \\ N_E > N_S \\ W = N_E \cdot \pi \cdot r_E^2 = N_S \cdot \pi \cdot r_S^2 . \end{gathered}$$

Vergleicht man die nach den vier verschiedenen Methoden von 20 Filtern bestimmten Werte für das Hohlraumvolumen, so ergibt sich:

$$W_1 = \frac{(G_W - G_L)}{V} = \frac{(V - V')}{V}$$

$$= \frac{V - G_L \cdot \frac{1}{\varrho}}{V} \text{ Polym. } = 0{,}7 \pm 0{,}05$$

$$W_2 = N_S \cdot \pi \cdot r_S^2 = N_E \cdot \pi \cdot r_E^2 = 0{,}4 \pm 0{,}04 .$$

Der Unterschied zwischen W_1 und W_2 wird später behandelt. Als Ergebnis sei vorweggenommen: W_1 ist das Gesamthohlraumvolumen und W_2 das bei der Filtration wirksame, effektive Hohlraumvolumen:

$$W_1 = W_{\text{ges}} \text{ und } W_2 = W_{\text{eff}} .$$

Ein Vergleich der aus Kapillarenanzahl und Kapillarenradius ermittelten Hohlraumvolumina für Gele ($W = 0{,}6$) und für Filter ($W = 0{,}4$) zeigt, daß das Kapillarvolumen bei der Polymerisation abnimmt. Die mikroskopische Beobachtung bestätigt, daß die Kapillarenwände bei Filtern dicker sind als bei Gelen.

Wasserdurchlässigkeit

Wendet man das Gesetz von *Hagen-Poiseuille* auf ein Filter von der Fläche F cm² mit N Kapillaren pro cm² an, so ist die durchströmende Flüssigkeitsmenge:

$$Q = \frac{N \cdot \pi \cdot r^4 \cdot F \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot \eta \cdot d} ,$$

Δp ist die Druckdifferenz, t die Zeit, η die Viskosität der strömenden Flüssigkeit und d die Kapillarenlänge gleich der Filterdicke. Voraussetzung für die Anwen-

dung dieser Formel ist das Vorhandensein einer laminaren Strömung, für die *Reynolds*-Zahl muß gelten $R_e < 2300$.

Die Durchlässigkeit oder Durchströmbarkeit D ist definiert:

$$D = \frac{Q}{F \cdot \Delta p \cdot t} = \frac{N \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot d} .$$

Aus der Durchlässigkeit läßt sich der Kapillarendurchmesser berechnen nach:

$$2r = 2 \cdot \sqrt[4]{\frac{8 \cdot D \cdot \eta \cdot d}{N \cdot \pi}} = 2 \cdot \sqrt[4]{\frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{N \cdot \pi \cdot F \cdot \Delta p \cdot t}} .$$

Da $W = N \cdot \pi \cdot r^2$, gilt ebenfalls:

$$2r = 2 \cdot \sqrt[2]{\frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{W \cdot F \cdot \Delta p \cdot t}} .$$

Diese Formel wird allgemein zur Bestimmung von Porendurchmessern in Filtern verwendet. Für das Hohlraumvolumen W setzt man den experimentell durch Verdrängen der Luft mit einer Flüssigkeit ermittelten Wert ein. Für die hier untersuchten Filter sind zwei voneinander abweichende Werte für das Hohlraumvolumen erhalten worden, W_{ges} und W_{eff}.

Experimentelle Bestimmung

Es wurde eine allgemein brauchbare Technik entwickelt, die es ermöglicht, auch bei hohen Durchlässigkeiten die Druckdifferenz Δp und die hindurchgeflossene Wassermenge Q mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen (Abb. 6).

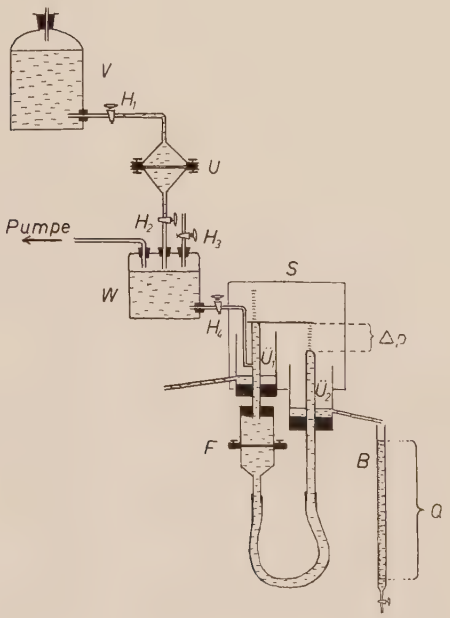


Abb. 6. Messung der Wasserdurchlässigkeit

Bei geöffneten Hähnen H_1 und H_2 und geschlossenen Hähnen H_3 und H_4 wird destilliertes Wasser aus der Vorratsflasche V durch das Ultrafilter U in die *Wulff*sche Flasche W gesaugt. Wenn diese gefüllt ist, wird das Vakuum aufgehoben, H_2 geschlossen, H_3 und H_4 werden geöffnet. Durch den Hahn H_4 wird die Wasserzufuhr so geregelt, daß an dem Überlauf U_1 ständig etwas Wasser abläuft, etwa 1 Tropfen/sec. Das Filter F ist in ein kleines Ultrafiltergerät eingespannt. Durch einen Schlauch ist der zweite Überlauf U_2 angeschlossen, das dort abfließende Wasser wird in der Bürette B gemessen. Die Druckdifferenz Δp in cm Wassersäule wird zwischen den Menisken der beiden Überläufe an einer Spiegelskala S parallaxenfrei abgelesen. Die Zeit t, welche die Wassermenge Q bei der Druckdifferenz Δp braucht, um durch das Filter zu fließen, wird mit einer Stoppuhr bestimmt.

Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, daß die Menisken der Überläufe auch bei großen Strömungsgeschwindigkeiten unverändert ruhig bleiben. Dieses ermöglicht eine genaue Bestimmung der Druckdifferenz.

Versuchsergebnisse

Der Kapillarendurchmesser soll aus Durchflußmessungen berechnet werden, und zwar einmal unter Einsetzen der Kapillarenanzahl N und zum anderen unter Benutzung der Werte für das Hohlraumvolumen W_{ges} und W_{eff}.

Allgemein ist die Durchlaufzeit unabhängig davon, ob die Elektrolytseite mit vielen kleineren oder die Solseite mit weniger größeren Kapillaren nach oben liegt. Hieraus ergeben sich zwei Möglichkeiten: Entweder filtrieren nur die durchgehenden Kapillaren, für N müßte dann der Wert von N_S eingesetzt werden. Oder es filtrieren alle Kapillaren, für N müßte dann N_E in die Rechnung eingehen, und es bestehen Verbindungen zwischen den Kapillaren, welche durch das ganze Filter hindurchgehen, und solchen, die im Filter enden. Für die Berechnung der Kapillarendurchmesser muß man wegen der Unterschiede zwischen N_S und N_E die Zahl der filtrierenden Kapillaren kennen.

Hierzu wurden Filtrationsversuche mit geschmolzenem Paraffin und geschmolzener *Wood*scher Legierung durchgeführt. Die flüssigen Stoffe wurden bei 100 °C mit einer Wasserstrahlpumpe durch Filterscheiben mit einem Durchmesser von 5 mm filtriert. Während der Filtration wurde das Vakuum aufgehoben und das Filter abgekühlt. In Parallelversuchen wurde einmal von der Solseite und einmal von der Elektrolytseite filtriert. Unter dem Mikroskop läßt sich aus der Zahl der mit Paraffin bzw. mit Metall gefüllten Kapillaren die Anzahl der filtrierenden Kapillaren direkt messen. Es zeigt sich dabei in allen Fällen, daß sämtliche Kapillaren am Stofftransport teilnehmen. Sowohl bei Filtration von der Solseite als auch bei Filtration von der Elektrolytseite sind alle Kapillaren gefüllt. Zwischen den durchgehenden und den im Filter endenden Kapillaren muß also eine Verbindung bestehen. Wegen der Kleinheit und der großen Anzahl der Kapillaren konnten diese Verbindungswege bisher noch nicht genauer beobachtet werden. Löst man die mit Metall oder Paraffin gefüllten Filter in einem geeigneten Lösungsmittel auf, so bleibt das in den Kapillaren erstarrte Metall oder Paraffin zurück. War das Alginat vorher entfernt, so erhält man einen Stapel von locker aufeinanderliegenden Metalldrähten oder Paraffinfäden, deren Durchmesser durch die Kapillarengröße bestimmt

ist. Auf diese Weise lassen sich die Filtrationswege deutlich verfolgen. (Abb. 7).

Bei den mit Metall gefüllten Filtern sind alle Metallstäbe voneinander getrennt, die Paraffinfäden dagegen sind an einzelnen Stellen miteinander verknüpft. Dies sind vermutlich die Verbindungswege zwischen den durchgehenden und den nichtdurchgehenden Kapillaren.

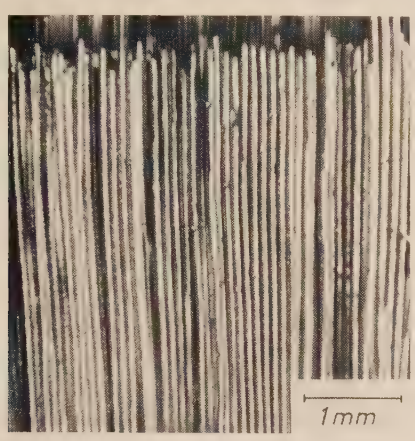


Abb. 7. Filtrationswege eines mit *Woods*cher Legierung gefüllten Filters. Wandsubstanz weggelöst

Der Durchmesser der Kapillaren wird aus der Wasserdurchlässigkeit berechnet nach:

$$1.)\quad 2r = 2 \cdot \sqrt[4]{\frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{N_E \cdot \pi \cdot F \cdot \Delta p \cdot t \cdot 981}}$$

$$2.)\quad 2r = 2 \cdot \sqrt[2]{\frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{W_{ges} \cdot F \cdot \Delta p \cdot t \cdot 981}}$$

$$3.)\quad 2r = 2 \cdot \sqrt[2]{\frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{W_{eff} \cdot F \cdot \Delta p \cdot t \cdot 981}}.$$

Bei der dritten Methode ist die Berechnung der Durchmesser insofern nicht sinnvoll, als in W_{eff} der mikroskopisch bestimmte Durchmesser enthalten ist. Die Berechnung soll den Unterschied zu den Werten der nach der zweiten Methode unter Einsetzen von W_{ges} ermittelten Durchmesser zeigen.

Im einzelnen ist:

Q Wassermenge in ml, bei allen Versuchen 50 ml.
d : Kapillarenlänge = Filterdicke in cm
η : Viskosität des Wassers bei Zimmertemperatur
N_E : Kapillarenanzahl/cm² auf der Elektrolytseite
F : Filtrierende Fläche, bei allen Versuchen 4,53 cm²
Δp : Druckunterschied in cm Wassersäule
t : Durchlaufzeit in Sekunden
W_{ges}: Gesamthohlraumvolumen = 0,7
W_{eff}: Effektives Hohlraumvolumen = 0,4
$2r$: Kapillarendurchmesser in cm (in der Tabelle in μ angegeben)
D : Durchlässigkeit in ml/sec dyn

Die *Reynolds*-Zahl liegt je nach Versuchsbedingungen zwischen 0,002 und 0,5, ist also in allen Fällen $\ll 2300$, es liegt laminare Strömung vor.

Ein Vergleich der mikroskopisch ermittelten Durchmesser auf der Elektrolytseite mit den auf drei verschiedene Arten aus Durchflußmessungen berechneten Werten zeigt eine relativ gute Übereinstimmung, wenn W_{eff} in die Rechnung eingeht. Unter Verwendung des Gesamthohlraumvolumens W_{ges} werden durchweg zu kleine Durchmesser gefunden. Daraus läßt sich folgender – auch auf andere Filter anwendbarer – Schluß ziehen: Bei der Filtration ist nicht die gesamte im Filter enthaltene Flüssigkeitsmenge am Stofftransport beteiligt. Es ist daher nicht richtig, zur Ermittlung des Porendurchmessers den Wert für das gesamte Hohlraumvolumen einzusetzen. Für den Stofftransport ist nur das effektive Hohlraumvolumen maßgebend. Die Differenz zwischen W_{ges} und W_{eff} ist darauf zurückzuführen, daß die Kapillarenwände des Filters infolge der gewählten Polymerisationsbedingungen auch wiederum ein Kapillarsystem darstellen.

Da die an das Alginat gebundenen Metallionen auch nach der Polymerisation ausgetauscht werden können, müssen die Carboxylgruppen des Alginates in der Kapillarenwand für die austauschende Lösung zugänglich sein, d. h. die Kapillarenwand ist porös. Das in der Kapillarenwand enthaltene Wasser trägt zwar zur Erhöhung des Hohlraumvolumens bei, nimmt aber bei der Filtration nicht am Wassertransport teil.

Ein weiterer Beweis hierfür läßt sich auch auf andere Art erbringen: Das Filter wird nicht wassergesättigt, sondern trocken in die Apparatur zur Messung der Durchlässigkeit eingespannt. Man mißt den Wasserdurchfluß und bestimmt anschließend das Gewicht des Filters G'_W. Die Durchlaufzeit für eine bestimmte Wassermenge unter einem bestimmten Druck ist unabhängig davon, ob das Filter vorher wassergesättigt war oder ob es trocken eingespannt wurde. Im letzteren Falle ermittelt man jedoch ein wesentlich kleineres Hohlraumvolumen:

$$W = \frac{(G'_W - G_L)}{F \cdot d},$$

wobei F die filtrierende Fläche und d die Filterdicke, $F \cdot d$ also das Volumen des filtrierenden Filterteiles ist. Es ergibt sich W zu $0{,}45 \pm 0{,}05$. Die Abweichung gegenüber dem effektiven Hohlraumvolumen ist geringer als bei dem Gesamthohlraumvolumen.

Filtereffekt

Als Filtereffekt bezeichnen *Simon* und *Neth* (17) die Abnahme der Durchlässigkeit gewisser Filter für destilliertes Wasser bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. *Manegold* und *Hofmann* (18) sowie *Ruth* (19) erklären den Filtereffekt durch ein Verstopfen der Kapillaren mit mikroskopischen Verunreinigungen. *Mehner* (20) führt die Herabsetzung der Filtrationsgeschwindigkeit bei der Saugfiltration auf den Luftgehalt des Wassers und ein Verstopfen der Filtrationswege durch Luftblasen zurück. *Umstätter*, *Flaschka* und *Völkner* (21) vergleichen den Filtereffekt mit den Erscheinungen der Rheopexie und Thixotropie

Tabelle 1

Darstellung		Cu-alginat, Sol 1%ig								Pb-alginat Sol 1%ig		Cd-alginat Sol 2%ig	
Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
mittlerer Kap.-Ø in μ	$2r_E$	12	15	17	17	20	20	30	50	6	3	20	60
mikroskop. gem.	$2r_S$	35	55	30	45	35	43	40	55	12	7	45	70
Kap.-anzahl pro cm²	N_E 10^3 ·	292	180	150	150	106	106	63	20	640	1200	35	7,4
	N_S 10^3 ·	40	17	63	25	51	30	37	17	240	600	15	5
Filterdicke in cm		0,45	0,65	0,15	0,52	0,33	0,44	0,15	0,10	0,23	0,18	0,28	0,23
$\Delta p \cdot t$	10^2 ·	24,0	34,6	4,0	30,0	8,8	12,0	1,8	0,34	230	1700	19,0	1,5
$D = \frac{Q}{F \cdot \Delta p \cdot t \cdot 981}$	10^{-5} ·	0,47	0,33	2,81	0,38	1,28	0,94	6,25	33,09	0,05	0,006	0,59	7,50
$2r = 2 \cdot \sqrt[4]{\frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{N_E \cdot \pi \cdot F \cdot \Delta p \cdot t \cdot 981}}$ in μ		13	15	18	15	20	20	28	51	5	3	21	56
$2r = 2 \cdot \sqrt[2]{\frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{W_{ges} F \cdot \Delta p \cdot t \cdot 981}}$ in μ		10	10	14	10	14	14	21	39	2	1	$W = 0{,}6$ 9	$W = 0{,}6$ 31
$2r = 2 \cdot \sqrt[2]{\frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{W_{eff} F \cdot \Delta p \cdot t \cdot 981}}$ in μ		13	13	18	13	18	18	27	51	3	1	$W = 0{,}25$ 15	$W = 0{,}25$ 47

und führen den Filtereffekt bei kleinen Porendurchmessern auf eine höhere Viskosität des Wassers in den Kapillaren zurück.

Wir haben anfangs ebenfalls eine Abnahme der Durchlässigkeit gefunden und diese zunächst auf eine Quellung des in der Kapillarenwand enthaltenen Alginates zurückgeführt. Ein Entfernen des Alginates durch oxydative Zerstörung mit Perhydrol zeigte jedoch keinen Einfluß. Daraufhin wurde das durch das Filter fließende destillierte Wasser unmittelbar vorher ultrafiltriert, Abb. 6. Selbst nach 100 im Laufe von 24 Stunden durchgeführten Einzelmessungen nahm die Durchlässigkeit nun nicht mehr ab. In unserem Falle ist der Filtereffekt also auf ein Verstopfen der Kapillaren durch mikroskopische Verunreinigungen des Wassers zurückzuführen.

Gasdurchlässigkeit

Unter Vernachlässigung der Kompressibilität können die Porendurchmesser aus der Gasdurchlässigkeit nach denselben Gleichungen wie bei der Wasserdurchlässigkeit bestimmt werden. Abb. 8 zeigt die Versuchsanordnung:

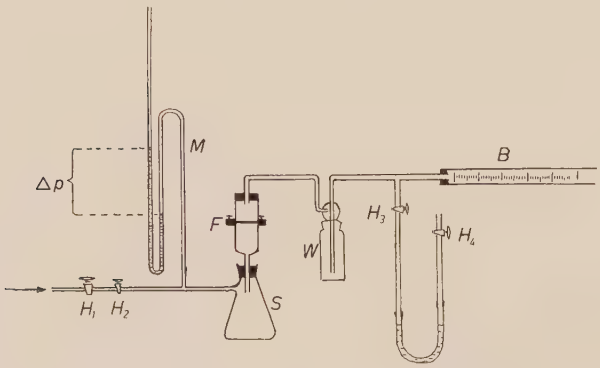


Abb. 8. Messung der Gasdurchlässigkeit

Die Gase werden einer Bombe entnommen. Mit Hilfe der beiden Regulierhähne H_1 und H_2 (grob und fein) wird ein konstanter Druck eingestellt, dessen Wert man an dem mit Wasser gefüllten Manometer M abliest. Über die Saugflasche S strömt das Gas durch das in ein Ultrafiltergerät eingespannte Filter F und entweicht über die Waschflache W und die Bürette B. Die Gasmenge, die in einer bestimmten Zeit durch das Filter strömt, wird mit einer wandernden Seifenlamelle gemessen. Der die beiden *Hähne* H_3 und H_4 verbindende Schlauch enthält die verdünnte Lösung eines stark schäumenden Netzmittels. Zur Messung öffnet man H_3 und H_4. Durch vorsichtiges Anblasen bei H_4 erzeugt man etwas Schaum und bläst eine Seifenlamelle über das T-Stück in den Gasstrom. Die praktisch reibungsfrei wandernde Lamelle durchläuft die Bürette mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der das Gas strömt. Die Zeit t, in welcher ein bestimmtes Gasvolumen Q durch das Filter strömt, wird an der Bürette abgestoppt.

Die Durchlässigkeit verschiedener Filter für Sauerstoff und Stickstoff bei Zimmertemperatur wurde bestimmt und der Kapillarendurchmesser berechnet nach:

$$2r = 2 \cdot \sqrt[4]{\frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{N_E \cdot \pi \cdot F \cdot \Delta p \cdot t \cdot 981}}.$$

Die folgende Tabelle zeigt für einige Filter die aus der Durchlässigkeit für Stickstoff und Sauerstoff berechneten Kapillarendurchmesser im Vergleich mit den mikroskopisch gemessenen Durchmessern auf der Elektrolytseite und den aus der Wasserdurchlässigkeit berechneten Durchmessern in Mikron.

Tabelle 2

Filter Nr.	2	3	5	6	8	9	10	11	12
Kap.-⌀ in μ mikroskop. gem.	15	17	20	20	50	6	3	20	60
Wasserdurchlässigkeit	15	18	20	20	51	5	3	21	56
Stickstoffdurchlässigkeit	16	18	19	20	51	6	3	22	54
Sauerstoffdurchlässigkeit	16	18	18	21	51	6	3	22	54

Die mikroskopisch bestimmten Durchmesser haben einen mittleren Fehler von $\pm 3\,\mu$ bei Durchmessern bis zu $40\,\mu$ und von $\pm 5\,\mu$ bei Durchmessern über $40\,\mu$. Die Fehlergrenze bei der Ermittlung aus den Durchlässigkeiten liegt bei $\pm 1\,\mu$.

Porenverteilung

Die für den Siebeffekt eines Filters wichtige Größe ist der Porendurchmesser. Ein Trennen verschieden großer Teilchen durch Filtration ist nur dann mit einer hinreichenden Genauigkeit möglich, wenn der minimale und maximale Porendurchmesser vom Mittelwert nur wenig abweichen, die Porenverteilungskurve also ein scharfes Maximum zeigt. Das Bestreben bei der Darstellung aller Filter läuft daher stets darauf hinaus, die Verteilung der Porengrößen in einem möglichst engen Bereich zu halten.

Die Bestimmung der für jedes Filter charakteristischen Porenverteilungskurve erfolgt nach dem Verfahren von *Erbe* (22) unter Anwendung der *Cantor*schen Formel und des Gesetzes von *Hagen-Poiseuille*. Es wird die Strömungsgeschwindigkeit eines Gases durch ein mit einer Flüssigkeit getränktes Filter in Abhängigkeit von dem Überdruck bestimmt. Die erhaltene Kurve wird in eine diskontinuierliche, äquidistante Treppenkurve für eine gewählte Anzahl von Kapillarklassen umgewandelt. Mit Hilfe der *Cantor*schen Formel und des Gesetzes von *Hagen-Poiseuille* kann die Kapillarenanzahl der jeweiligen Klasse ermittelt werden. Die Porenverteilungskurve erhält man, wenn die Kapillarenanzahl der jeweiligen Klasse gegen den Kapillarendurchmesser der Klasse aufgetragen wird.

An mehreren Filtern durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, daß dieses Verfahfür unsere Filter nicht angewendet werden kann. Die Versuchsergebnisse entsprachen in keinem Falle den tatsächlichen Gegebenheiten. Als Beispiel sei das in den Tabellen unter der Nr. 6 aufgeführte Filter betrachtet: Die Versuchsapparatur ergibt sich aus Abb. 8, die Filterfläche betrug 0,05 cm². Um die Abweichung der experimentell ermittelten Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit vom Überdruck von der theoretisch zu erwartenden aufzuzeigen, wurde zunächst die Strömungsgeschwindigkeit des Gases durch das trockene Filter in Abhängigkeit von Überdruck bestimmt, es gilt nach *Hagen-Poiseuille*:

$$u = \frac{Q}{t} = \frac{N \cdot \pi \cdot r^4 \cdot F \cdot 981}{8 \cdot \eta \cdot d} \cdot \Delta p = \text{const} \cdot \Delta p\,.$$

Nachdem die u-p-Kurve für das trockene Filter bestimmt war, wurde das Filter mit Wasser getränkt und erneut die Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Überdruck ermittelt. Das gleiche wurde an dem benzingetränkten Filter durchgeführt (Abb. 9). Die gestrichelten Geraden zeigen den theoretischen Verlauf für Wasser und Benzin unter der Annahme, daß das Filter ausschließlich

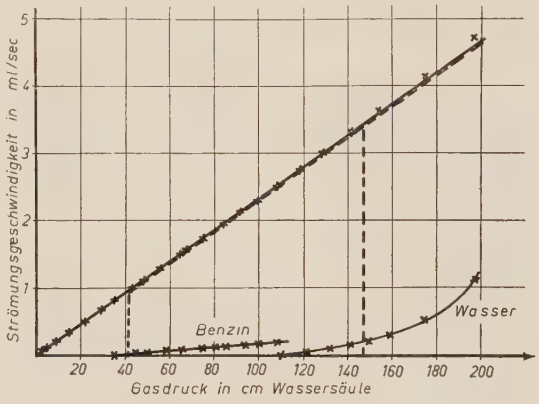


Abb. 9. Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Überdruck für das trockene, sowie für das wasser- und benzingesättigte Filter. Die gestrichelten Geraden zeigen den theoretischen Verlauf

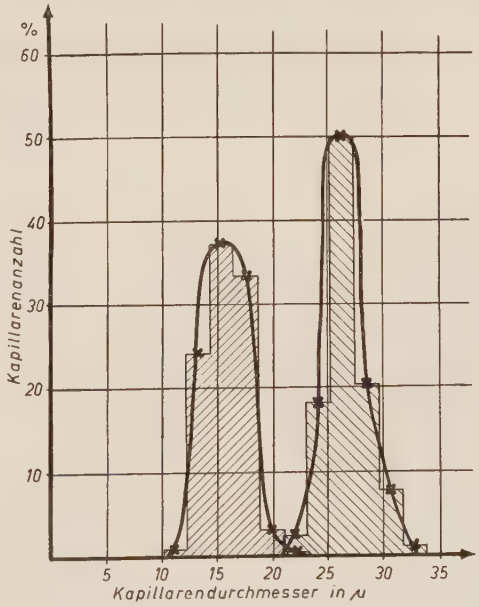


Abb. 10. Porenverteilung für zwei Filter. Auswertung von Mikrophotographien

Kapillaren vom mikroskopisch bestimmten Durchmesser 20 μ enthält und die *Cantor*sche Formel exakt befolgt wird.

Um auf anderem Wege ein Maß für die Porenverteilung zu erhalten, wurden Filterschnitte mikrophotographiert und die Durchmesser einer größeren Anzahl von Poren nach Vergrößerung mit Hilfe eines mitphotographierten Maßstabes ausgemessen. Abb. 10 zeigt die Porenverteilungskurven für zwei Filter. Für das eine Filter wurden 588 Kapillaren mit einem mittleren Durchmesser von 15 μ ausgemessen, für das zweite 170 Kapillaren mit einem mittleren Durchmesser von 27 μ.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Zusammenfassung

1. Beim Diffundieren von Gegenionen in Polyelektrolyte bilden sich unter bestimmten Bedingungen Gele mit gleichmäßigen, parallel aneinander gelegenen, runden kapillaren Röhren. Durchmesser, Anzahl und Länge der Kapillaren können durch die Versuchsbedingungen variiert werden.

2. Einpolymerisieren oder Einkondensieren von Kunststoffen ergibt stabile Membranen mit Isokapillaren.

3. Diese Membranen wurden als Filter untersucht
a) mikroskopisch und
b) durch Bestimmen der Wasserdurchlässigkeit sowie
c) der Gasdurchlässigkeit und
d) nach ihrer Porenverteilung.

Schrifttum

1) *Thiele, H.* und *G. Andersen*, Z. Naturforschg. **10b**, 677 (1955).
2) *Thiele, H.* und *K. Hallich*, Kolloid-Z. **151**, 1 (1957).
3) *Thiele, H.* und *K. Hallich*, Z. Naturforschg. **13b**, 580 (1958).
4) *Bjerrum, N.* und *E. Manegold*, Kolloid-Z. **42**, 97 (1927).
5) *Elford, W. J.*, Trans. Faraday Soc. **33**, 1094 (1937).
6) *Berndel, J.*, Kolloid-Z. **90**, 194 (1940).
7) *Manegold, E.* und *C. Böhme*, Kolloid-Z. **103**, 96 (1943).
8) *Akobjanoff, L.*, Nature **178**, 1041 (1956).
9) *Helmcke, J. G.*, Kolloid-Z. **135**, 29, 101, 106 (1954).
10) *Maier, K. H.* und *H. Beutelspacher*, Kolloid-Z. **135**, 10 (1954).
11) *Kanig, G.* und *A. M. D'Ans*, Kolloid-Z. **149**, 1 (1956).
12) *Spandau, H.* und *R. Kurz*, Kolloid-Z. **150**, 109 (1957).
13) *Kufferath, A.*, Filtration und Filter (Berlin 1952).
14) *Ullmann*, Enzyklopedie der technischen Chemie, Band I, S. 481 (München–Berlin 1951).
15) *Manegold, E.*, Kapillarsysteme, Band I (Heidelberg 1955).
16) *Membranfilter-Gesellschaft*, Schrifttum über Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Ultrafiltration (Göttingen 1957).
17) *Simon, A.* und *W. Neth*, Z. anorg. Chem. **168**, 221 (1928)
18) *Manegold, E.* und *R. Hofmann*, Kolloid-Z. **50**, 22 (1930).
19) *Ruth, B. F.*, Ind. eng. chem. **27**, 708, 806 (1935).
20) *Mehner, W.*, Chem. Fabr. **10**, 2 (1937).
21) *Umstätter, H., H. Flaschka* und *H. Völkner*, Kolloid-Z. **110**, 214 (1948).
22) *Erbe, F.*, Kolloid-Z. **63**, 277 (1933).

From the Department of Chemistry, College of General Education, University of Tokyo (Japan)

The Action of Long-Chain Cations on Negative Silver Iodide Sol

By Bun-ichi Tamamushi and Kunio Tamaki

With 2 figures and 2 tables

(Received December 30, 1958)

Introduction

The action of the electrolytes containing long-chain anions or cations on the stability of inorganic hydrophobic colloids (gold-, Fe_2O_3-, As_2S_3-sol) has been studied by one of the present authors (B. T.) and his collaborators (1, 2, 3, 4), where it has been demonstrated that the electrolytes containing long-chain ions of more than 12 carbon atoms act to coagulate the sol of the opposite sign at certain concentrations, while they act to peptize the coagulum at certain higher concentrations. This characteristic phenomenon has been explained by the assumption of the mechanism of bimolecular adsorption of long-chain ions on colloid particles.

The present paper is the extension of the former works, in which the experimental result on the action of the electrolytes containing alkyl-chain cations on negative AgI-sol will be reported and the mechanism of the change of the colloidal stability under the influence of those electrolytes will be discussed.

Experimental

1. Materials

Ammonium chloride, methyl- and ethylammonium chlorides were G. R. grade samples: propyl-, butyl- and hexylammonium chlorides were prepared from the respective amines produced by Tokyo Kasei Kogyo Co: octyl-, decyl-, dodecyl-, tetradecyl- and hexadecylammonium chlorides were prepared from the respective

amines supplied by Armour and Co., U.S.A., the method of the preparation having been described in our former work (5). Dodecylammonium bromide and dodecylammonium iodide were prepared from dodecylamine by the addition of hydrobromic acid and hydroiodic acid, respectively, to its ethanol solution and then distillation with benzene to remove the water introduced by the addition of the acid. Dodecyl- and octadecyltrimethylammonium chlorides were the samples produced by Armour and Co., U.S.A. Dodecyl pyridinium bromide was prepared at Nezu Chemical Laboratory, Musashi University, Tokyo.

Negative silver iodide sol was prepared by the reaction between silver nitrate solution and potassium iodide solution, the concentration of the latter being 10% higher than that of the former, and purified by means of ion-exchange resins. The sol was kept in a dark room.

2. Method of analysis of long-chain ions

Owing to the low concentration range (10^{-6}–10^{-4} M) in which coagulation takes place, the soap antagonist method applied in the former work (5) was found to be unsuitable in the present case. The analysis was therefore carried out by means of *Mukerjee*'s method (6). The procedure of this method is as follows: 2 ccm of electrolyte solution, 5 ccm of 0.01% bromophenolblue and 1 ccm of 0.1 N HCl are mixed in a bottle and the dye-detergent complex thereby formed is extracted with 10 ccm of chloroform. The absorbance of the chloroform solution is measured at 416 mμ in a 1-cm cell of a spectrophotometer, pure chloroform being taken as a standard.

Results and Discussion

1. Coagulation and peptization values

Equal volumes of a electrolyte solution of various concentrations and silver iodide sol were mixed in a test tube, the change of the state of the mixture was observed after 3 hours, and thus the coagulation or peptization value was determined.

a) Effect of chain length and of sol-concentration

Table 1 gives the coagulation and peptization values of the homologous series of alkylammonium chlorides determined for the silver iodide sol of different concentrations. The peptization could not be observed for the compounds containing alkyl-chain of less than 10 carbon atoms. Fig. 1 shows the relationship between the logarithm of the coagulation or peptization value versus the number of carbon atom in the alkyl-chain.

From table 1 and fig. 1, it is noticed that the coagulation value decreases with the increase of the number of carbon atom, and it is further noticed that these homologous compounds can be classified into the following three groups according to the type of the coagulating action.

The first group contains methyl-, ethyl-, propyl- and butylammonium chlorides, for

Table 1

Coagulation and Peptization Values of Homologous Alkylammonium Chlorides

Electrolyte	Conc. of Silver Iodide Sol 7.5 (g/l)	3.8 (g/l)	1.9 (g/l)
a) Coagulation value (mM/l)			
NH_4Cl	80–90	100–110	120–130
CH_3NH_3Cl	55–60	60–65	65–70
$C_2H_5NH_3Cl$	40–45		
$C_3H_7NH_3Cl$	28–30	31–32	34–36
$C_4H_9NH_3Cl$	20–22	22–24	24–26
$C_6H_{13}NH_3Cl$	6.6–7.0	6.6–7.0	6.6–7.0
$C_8H_{17}NH_3Cl$	1.6–2.0	1.6–2.0	1.6–2.0
$C_{10}H_{21}NH_3Cl$	0.33–0.35	0.33–0.35	0.33–0.35
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0.09–0.10	0.07–0.08	0.05–0.06
$C_{14}H_{29}NH_3Cl$	0.06–0.07	0.04–0.05	0.02–0.03
$C_{16}H_{33}NH_3Cl$	0.06–0.07	0.03–0.04	0.02–0.03
$C_{12}H_{25}Me_3NCl$	0.07–0.08		
$C_{18}H_{37}Me_3NCl$	0.06–0.07		
b) Peptization value (mM/l)			
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0.5–0.6	0.4–0.5	0.3–0.4
$C_{14}H_{29}NH_3Cl$	0.25–0.30	0.15–0.20	0.06–0.07
$C_{16}H_{33}NH_3Cl$	0.25–0.30	0.15–0.20	0.06–0.07
$C_{12}H_{25}Me_3NCl$	0.25–0.30		
$C_{18}H_{37}Me_3NCl$	0.25–0.30		

which the slope of the line of the logarithm coagulation value versus the number of carbon atom is relatively gradual, and the coagulation value is increased with the decrease of the concentration of the silver iodide sol. The latter relationship has been first pointed out by *Burton* and *Bishop* (7) for the coagulation of hydrophobic colloids by monovalent inorganic electrolytes. The

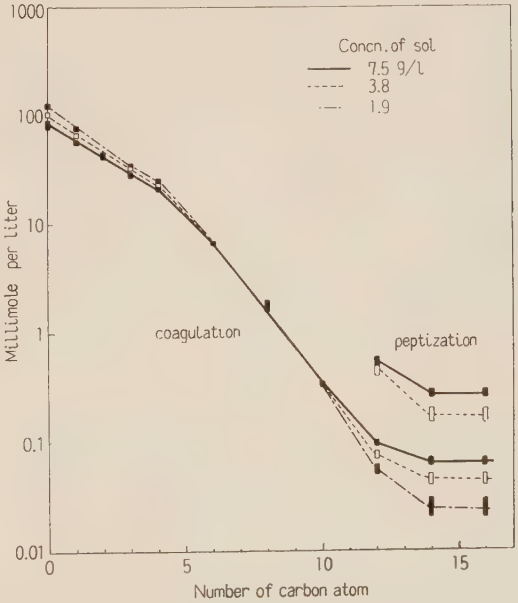


Fig. 1. Logarithm coagulation or peptization value of homologous alkylammonium chlorides plotted against carbon atom number

behaviour of the organic electrolytes of this group against the sol is not fundamentally different from that of monovalent inorganic electrolytes, in other words, the coagulation by these organic electrolytes should be caused chiefly by the contraction of the electric double layer of colloid particles under the influence of the electrolyte (8), the effect due to the surface activity being comparatively small.

The second group is composed of hexyl-, octyl- and decylammonium chlorides. For this group, the slope of the logarithm coagulation value versus the number of carbon atom is distinctly steeper and *Burton-Bishop*'s rule (7) is not established, the coagulation value being found almost independent on the concentration of the silver iodide sol. This group is considered the intermediate one between the first and the third group, the latter of which will be considered next.

The third group consists of compounds containing more than 12 carbon atoms in the chain. For the compounds of this group, the coagulation value is so small as it is comparable with that of tri-or tetravalent inorganic ions and almost independent of the number of carbon atom in the chain. Further, it decreases with the decrease of the concentration of the sol, which represents the reverse relation to *Burton-Bishop*'s rule (7). It is another characteristic property of the compounds of this group, that they can peptize, at higher concentrations, the coagulum once formed at lower concentrations. The compounds of this group are the typical surface active agents. The behaviour of these compounds is therefore to be explained mainly from the standpoint of the surface activity. It is further noticed that, in the case of alkylammonium homologues, the coagulation or peptization value of dodecyl compound is slightly larger than those of tetradecyl or hexadecyl compound, while in the case of alkyltrimethylammonium homologues, the coagulation or peptization value becomes constant at the compound containing 12 carbon atoms. In other words, dodecylammonium chloride is in the intermediate between the second and third groups, whereas dodecyltrimethylammonium chloride perfectly belongs to the third group.

b) Effect of counterion and of ionic group

The coagulation and peptization values of dodecylammonium chloride, dodecylammonium bromide and dodecylammonium iodide are shown in table 2, which indicates that both the coagulation and peptization values do not vary appreciably according to the difference of the counterions. This means that the counterion exerts only a negligible effect on the action of the electrolytes.

Table 2

Effect of Counterion and of Ionic Group on Coagulation and Peptization Values. (Concn. of Silver Iodide Sol 7.5 g/l)

Electrolyte	Coagulation value (mM/l)	Peptization value (mM/l)
a) Effect of counterion		
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0.09–0.10	0.50–0.60
$C_{12}H_{25}NH_3Br$	0.09–0.10	0.50–0.60
$C_{12}H_{25}NH_3I$	0.09–0.10	0.50–0.60
b) Effect of ionic group		
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0.09–0.10	0.50–0.60
$C_{12}H_{25}Me_3NCl$	0.07–0.08	0.25–0.30
$C_{12}H_{25}C_5H_5NBr$	0.06–0.07	0.25–0.30

The coagulation and peptization values of dodecylammonium chloride, dodecyltrimethylammonium chloride and dodecyl pyridinium bromide are shown in table 2, which indicates that the difference in the structure of the ionic group has only a small influence on the action of the electrolyte. The somewhat greater values found for dodecylammonium chloride are probably due to its nature as a weak electrolyte.

2. Adsorption values

a) The state of coagulation

The amount adsorbed of the long-chain electrolytes on silver iodide particles in the state of coagulation was determined from the difference in concentrations before and after the mixing of sol and electrolyte.

In the case of dodecylammonium chloride (DAC), the measurable amount was found to remain in the supernatant solution after the attainment of the coagulation. The curve for the amount adsorbed versus the equilibrium concentration is illustrated in fig. 2. The adsorption isotherm thus obtained is almost independent of the concentration of the sol. This means that the amount of dodecylammonium ion adsorbed per particle is nearly constant. In the case of tetradecylammonium chloride (TAC), hexadecylammonium chloride (HAC), dodecyltrimethylammonium chloride (DTAC), octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC) and dodecyl pyridinium bromide (DPB), the concentration of these electrolytes in the super-

natant liquid after coagulation was found so small that it could not be determined by means of *Mukerjee*'s method (6) described above, and therefore only the range of the amount of adsorption is indicated in fig. 2.

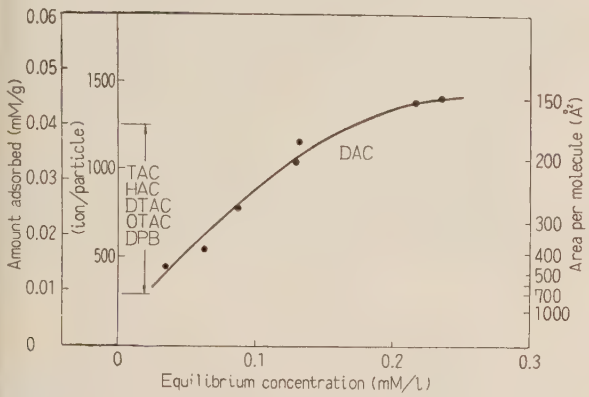


Fig. 2. Adsorption of long-chain cations on silver iodide in state of coagulation

The silver iodide sol used was proved to be nearly monodisperse and the mean diameter of the particles was determined to be 36 mμ by means of electron microscopic observations (4). From this data the amount adsorbed per particle as well as the area occupied by an adsorbed ion on the particle surface have been calculated as shown in the same figure. The amount adsorbed varies in the range of 0.01–0.045 mM/g or 300–1400 ions per particle, while the area per ion varies in the range of 150–700 Å^2. This result suggests that the adsorption should take place only at certain specific sites on the surface of the colloid particles. The adsorbed long-chain ion is probably orientated in such way as to direct its polar head towards the solid surface and its hydrocarbon tail towards the liquid phase, whereby the strong hydrophobic nature of the particle will be maintained.

b) The state of peptization

For the purpose of obtaining the amount of adsorption of the long-chain electrolytes in the state of peptization, we tried to separate the solid phase from the liquid phase by centrifugation or ultrafiltration, but it was unsuccessful. Therefore, we estimated the approximate amount of adsorption by applying another method, namely as follows; 5 ccm of silver iodide sol (concentration 7.14 g/l) and 5 ccm of dodecylammonium chloride solution of several different concentrations are mixed, and after 24 hours the electric conductivity of the mixed solution is measured with an audiofrequency bridge, employing a frequency of 1000 cycles per second. The specific conductivity of the silver iodide sol used was found 4.73×10^{-5} mho. cm^{-1}, its concentration being equal to 3.57 g/l. It is a well-known fact that a distinct kink point, which appears in the specific conductivity-concentration curve, corresponds to the critical concentration for the micelle formation (c.m.c.) of a detergent. The value of c.m.c. of the electrolyte in the sol-electrolyte mixture was found displaced to higher concentrations than the normal c.m.c. It is very probable that this apparent displacement of c.m.c. to higher concentrations results from the decrease of the electrolyte concentration in the bulk solution due to the adsorption of the electrolyte on silver iodide particles. The figures for adsorption obtained in this way are however not very accurate, because they are the differences of two small values. Such method of obtaining the adsorption of long-chain electrolytes from the difference of c.m.c. values has been applied by other investigators to latex (9, 10), carbon black (11) and protein (12).

The amount adsorbed found in this way is 0.085 mM/g, and this is less than that expected from the closely packed orientation of the adsorbed ions at the surface. Therefore, the adsorption in the state of peptization is considered to take place as well only at certain specific sites. Further, from the fact that in the peptization state colloid particles have electric charge of the same sign as that of long-chain ion, it is properly supposed that in the state of peptization the adsorption will take place in such a way as the long-chain ions will be attracted to the primarily adsorbed ions by *van der Waals* forces between two hydrocarbon chains, the secondarily adsorbed ions being orientated just in the opposite way as the primarily adsorbed. The mechanism here supposed represents a certain type of bimolecular adsorption.

Summary

1. The action of homologous long-chain electrolytes containing alkylammonium cations on negative silver iodide sol has been studied.

2. It has been found that the coagulation value of these electrolytes regularly decreases with the increase of the number of carbon atom of alkyl chain, and that those electrolytes can be classified into three groups according to their action on the colloidal stability: namely, a) the electrolytes containing alkyl chains of the carbon atom number 1–4, whose coagulation value decreases slowly with the increase of the number of

carbon atom and increases with the decrease of the sol-concentration (*Burton-Bishop*'s rule), b) the electrolytes containing alkyl chains of the carbon atom number 6–10, whose coagulation value strongly decreases with the increase of the number of carbon atom, and is almost independent of the sol-concentration, and c) the electrolytes containing alkyl chains of the carbon atom number 12–18, whose coagulation value is very small, being independent of the carbon atom number, and decreases with the decrease of the sol-concentration (the reverse relation of *Burton-Bishop*'s rule). In the case of the electrolytes of the third group, the coagulum once formed is peptized at higher concentrations of the electrolytes.

3. It has been found that the difference in the counterion of the electrolytes containing the same ionic group (dodecyl) exerts only a negligible influence on their coagulation or peptization values, and that the difference in the structure of ionic groups containing the same alkyl chain exerts also only a negligible effect on their coagulation or peptization values.

4. For the compounds of the third group, the amount of adsorption and the area per adsorbed ion have been determined in the state of coagulation as well as peptization, from which the mechanism of the change of the colloidal stability has been discussed.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Wirkung von homogenen langkettigen Elektrolyten (Alkylammoniumsalze) auf die Stabilität vom negativen Silberjodid-Sol untersucht.

2. Es wurde festgestellt, daß der Flockungswert dieser Elektrolyte mit der Zunahme der Kohlenstoffatomzahl der Alkylketten monoton abnimmt und diese Elektrolyte nach ihrer Wirkung in die folgenden Gruppen eingeteilt werden können:

a) Elektrolyte mit Alkylketten von einer Kohlenstoffatomzahl 1–4, deren Flockungswert mit der Kohlenstoffatomzahl langsam abnimmt und mit der Abnahme der Solkonzentration zunimmt (*Burton-Bishop*sche Regel),

b) Elektrolyte mit Alkylketten von einer Kohlenstoffatomzahl 6–10, deren Flockungswert mit der Kohlenstoffatomzahl stark abnimmt und unabhängig von der Solkonzentration ist,

c) Elektrolyte mit Alkylketten von einer Kohlenstoffatomzahl 12–18, deren Flockungswert sehr klein, aber unabhängig von der Kohlenstoffatomzahl ist, und mit der Abnahme der Solkonzentration abnimmt (das Gegenteil von der *Burton-Bishop*schen Regel).

Die Elektrolyte dritter Gruppe wirken bei höheren Konzentrationen auf das Koagulat peptisierend.

3. Es wurde gefunden, daß der Unterschied in der Art der Gegenionen der Elektrolyte bei gleichen Alkylketten (Dodecyl) keinen merklichen Einfluß auf ihre Wirkung hat und daß der Unterschied in der Struktur der polaren Gruppen der Elektrolyte ebenfalls keinen merklichen Einfluß hat.

4. Für die Elektrolyte dritter Gruppe wurden die Adsorptionsmenge und der Flächenbedarf eines adsorbierten Ions auf die Oberfläche der Kolloidteilchen in den Flockungs- sowie Peptisationszuständen bestimmt, wodurch ein Mechanismus für die Wirkung der Elektrolyte auf die Kolloidstabilität gegeben ist.

References

1) *Tamamushi, B.*, Kolloid-Z. **150**, 44 (1957).

2) *Meguro, K.* and *T. Kondo*, Nippon Kagaku Zassi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.) **76**, 642 (1955).

3) *Meguro, K.*, ibid. **77**, 77 (1956).

4) *Takemura, T.*, J. Shinshu University (Fac. Liberal Arts and Sci.) Japan **7**, 1 (1957).

5) *Tamamushi, B.* and *K. Tamaki*, Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity. Vol. 3, p. 449 (London 1957).

6) *Mukerjee, P.*, Anal. Chem. **28**, 870 (1956).

7) *Burton, E. P.* and *E. Bishop*, J. Phys. Chem. **24**, 701 (1920).

8) *Verwey, E. J. W.* and *J. Th. G. Overbeek*, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Leiden 1948).

9) *Willson, E. A., J. R. Miller* and *E. H. Rowe*, J. Phys. & Colloid Chem. **53**, 357 (1949).

10) *Maron, S. H.* et al., J. Colloid Sci. **9**, 89 (1954).

11) *Maron, S. H., E. G. Bobalk* and *S. M. Fok*, ibid., **11**, 21 (1956).

12) *Cockbain, E. G.*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1 (1956).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig

Kontinuierliche Viskositätsmessung von Lösungen hochpolymerer Stoffe mit einem Schwingungsviskosimeter

Von W. Holzmüller und G. Winterstein

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 17. September 1958)

I. Einleitung

In neuerer Zeit wird in der Technik immer wieder die Forderung nach einem kontinuierlich arbeitenden Viskosimeter erhoben (z. B. zur Messung der Reifung der Viskose, der fortschreitenden Polymerisation oder Polykondensation).

Das für diesen Zweck entwickelte Schwingungsviskosimeter (*Bendix*), das die Dämpfung einer magnetostriktiv angeregten, axial schwingenden Zunge ermittelt, zeigt bei der Messung von Lösungen hochpolymerer Substanzen Abweichungen gegenüber Werten, die mit gleichviskosen, niedermolekularen Substanzen gemessen wurden. *R. Eisenschitz* und *W. Philippoff* (1) zeigten bereits 1933, daß Lösungen von Zellit in Dioxan erhebliche Viskositätsverkleinerungen bei wachsender Frequenz aufwiesen. Die Ergebnisse konnten an Hand der von *Weißenberg* (2) diskutierten Modellkörper verstanden werden. Auch *R. Cerf* (3) untersuchte die Frequenzabhängigkeit der Viskosität von Lösungen makromolekularer Stoffe. In einer Arbeit unseres Institutes von *I. Jacob* (4) wurde vermutet, daß die großen

Moleküle ein Netzwerk bilden, das in der Nähe der schwingenden Zunge abgebaut wird. Man kann auch an ein Fortschwimmen der Makromoleküle vom Schwingungskörper denken und die Ausbildung eines Konzentrationsgefälles annehmen, während ein Molekülabbau, wie einige Kontrollversuche zeigten, unwahrscheinlich ist.

Unsere früheren Messungen wurden mit einem magnetostriktiv angeregten Nickelschwinger bei 25 kHz durchgeführt. Es kam uns jetzt darauf an, das Frequenzgebiet, in dem eine Dispersion der Viskositätskonstanten η vom statisch bestimmten Wert (*Höppler*-Viskosimeter bzw. Kapillarviskosimeter) zu dem niedrigen Wert des Schwingungsviskosimeters eintritt, zu bestimmen. Weiterhin interessierte die Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene Lösungen hochpolymerer Körper. Wir wählten Polyisobutylen in Benzol, Polystyrol in Toluol und Polyvinylazetat in Cyclohexanon. Vorversuche zeigten, daß im Frequenzgebiet 300 bis 800 Hz eine besonders starke Dispersion der Viskositätskonstanten auftritt.

II. Meßanordnung

Der Konstruktion des Schwingungsviskosimeters lagen folgende Forderungen zugrunde:

1. Ein Körper, dessen geometrische Form die hydrodynamische Rechnung möglichst vereinfacht, muß die zu untersuchende Flüssigkeit periodisch deformieren.
2. Die Frequenz muß in dem gewählten Bereich von 300 bis 800 Hz stetig regelbar sein.
3. Der Schwinger soll stationäre Schwingungen ausführen.
4. Das Viskosimeter muß die mit mechanischen Mitteln schwer meßbaren Größen Reibung und Geschwindigkeit in leicht bestimmbare elektrische Größen umwandeln.

Diese Forderungen wurden wie folgt verwirklicht (Abb. 1):

Der deformierende Körper ist eine 45 mm lange zylindrische Silberstahlnadel (N) von 1,7 mm Durchmesser, die sich in einem zylindrischen Glasröhrchen von 4 mm Durchmesser axial hin und her bewegt und dadurch das zwischen Nadel und Wand liegende Flüssigkeitsvolumen einer periodischen Scherbeanspruchung aussetzt.

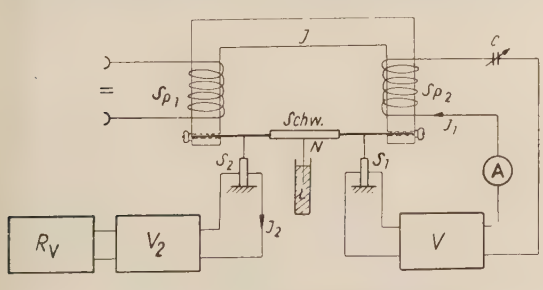


Abb. 1. Schema der Meßanordnung

Das mechanische Schwingungsgebilde (*Schw*) besteht aus einem Stahlband von 80 mm Länge und 20 mm Breite. Für verschiedene Frequenzbereiche ist die Dicke 0,3; 0,25 und 0,1 mm. Das Band ist in einem eisernen Joch (J) so aufgespannt, daß es in seiner Eigenfrequenz wie eine gespannte Saite Transversalschwingungen ausführen kann. Zwei Spannschrauben gestatten, die Bandspannung und damit die Frequenz kontinuierlich zu ändern.

In der Mitte des Bandes ist die Nadel eingeschraubt. Führt das Band transversale Schwingungen aus, so bewegt sich die an ihm befestigte Nadel axial in einer Glasröhre mit der zu untersuchenden Lösung (L). Zur Schwingungsanregung ist über dem Band ein Elektromagnet angebracht, der aus 0,3 mm dicken Trafoblechen aufgebaut ist. Eine Spule (Sp_1) dient zur Gleichstromvormagnetisierung, während in der zweiten Spule (Sp_2) der zur Aufrechterhaltung der Schwingung notwendige Wechselstrom fließt. Diese wird durch eine Rückkopplung gewährleistet, wie sie auch bei Stimmgabelgeneratoren üblich ist. Für die Rückkopplung hat sich am besten ein Seignettekristall (S_1) bewährt. Dieser ist an der äußersten rechten Seite unterhalb des Bandes so angebracht, daß er vom schwingenden Band periodisch deformiert wird. Die im Kristall entstehende piezoelektrische Spannung passiert einen Verstärker (V) und liefert den Spulenstrom I_1.

Die Bestimmung der maximalen Geschwindigkeit des Bandes zur Berechnung der Viskosität erfolgt mit einem zweiten Seignettekristall (S_2), der mit einem Verstärker (V_2) und Röhrenvoltmeter (R_v) gekoppelt ist. Man kann entweder die Schwingungsamplitude konstant lassen und in Abhängigkeit von der Viskosität der Lösung die Stromstärke I_1 des anregenden Stromes und damit die magnetische Wechselkraft in der Schwingspule (Sp_2) ermitteln oder bei bekannter anregender Kraft die Geschwindigkeit der Schwingung mit Hilfe von R_v bestimmen. Die Deformation des Seignettekristalls (S_2) liefert einen zur Deformationsgeschwindigkeit proportionalen Strom I_2, der nach entsprechender Verstärkung mit dem Röhrenvoltmeter (R_v) leicht zu messen ist.

Für das schwingende Gebilde der Masse m, der Federkonstanten c und der zunächst

linear (Newtonisch) angenommenen Dämpfung mit der Konstanten b gilt die folgende Differentialgleichung:

$$m z'' + b z' + c z = P[t]. \qquad [1]$$

Dabei ist z die Schwingung in vertikaler Richtung.

Die magnetische Wechselkraft P ist gegeben durch die Beziehung:

$$P = C \varphi \cdot \psi$$

Dabei sind ψ der Bündelfluß, φ die Feldstärke (beide vom Strom I abhängig) und C eine aus Windungszahl und Anordnung bedingte Apparatekonstante. Da die Abhängigkeit des magnetischen Flusses von den geometrischen Dimensionen nicht bekannt ist, rechnen wir nach *Taylor*

$$P = A_1 I + A_2 I^2 + \cdots . \qquad [2]$$

Wir beschränken uns auf das lineare Glied und setzen die erregende Kraft

$$P[t] = A_1 \cdot I_0 e^{j\omega t}.$$

Es entsteht die Lösung:

$$z = z_0 e^{j(\omega t - \varphi)}$$

und die Bestimmungsgleichung:

$$z_0 (c - m\omega^2 + j b \omega) e^{-j\varphi} = A_1 \cdot I_0 .$$

Im Resonanzfall ist $c - m\omega^2 = 0$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$ und $P = P_r$ (P_r = Reibungskraft). Damit ergibt sich für die Reibungskonstante b im linearen Fall:

$$b = \frac{A_1 I_0}{\omega z_0} . \qquad [3]$$

Es ist noch zu überprüfen, ob die Viskositätskonstante η zum Beiwert b der Differentialgleichung [1] proportional ist.

Bei gleicher Tauchtiefe h in die Flüssigkeit und axialer Schwingung der zentrierten, zylinderförmigen Nadel gilt für Newtonsche Flüssigkeiten mit r als radialer Komponente im rotationssymmetrischen Fall die Reibungskraft P_r

$$P_r = -2\pi r h \eta \cdot \frac{dv}{dr} . \qquad [4]$$

Festgelegt ist die Geschwindigkeit v der Flüssigkeit an der Nadel (Radius R_i) und an der äußeren Wandung (Radius R_a). Man findet als Lösung der Gleichung [4]

$$v = -\frac{P_r \cdot \ln r}{2\pi h \cdot \eta} + C_1 .$$

Für $r = R_i$ gilt

$$j\omega z_0 e^{j(\omega t - \varphi)} = -\frac{P_r \ln R_i}{2\pi h \cdot \eta} + C_1 .$$

Für $x = R_a$ wird die Geschwindigkeit $v = 0$, also

$$C_1 = \frac{P_r \ln R_a}{2\pi h \eta} .$$

Daraus errechnet sich die wirksame Kraft P_r

$$P_r = \frac{j \cdot 2\pi h \eta \omega z_0 e^{j(\omega t - \varphi)}}{\ln (R_a/R_i)} = A_1 \cdot I_0 e^{j\omega t} = b \frac{dz}{dt} . \qquad [5]$$

Somit wurde gezeigt, daß für Newtonsche Flüssigkeiten b propotional zu η ist. Es gilt:

$$\eta \cdot \frac{dz}{dt} = a \cdot I . \qquad [6]$$

Es wurden in dem behandelten linearen Fall alle Apparatekonstanten in dem Beiwert a vereinigt.

III. Der praktische Aufbau des Viskosimeters

In Abb. 2 ist das Viskosimeter dargestellt. Das Glasröhrchen (1) mit der Meßflüssigkeit befindet sich im Thermostaten (2) und wird durch eine Schraube (3) in der Höhe beliebig fixiert. An weiteren Einzelheiten erkennt man: das Band (4) mit den Spannschrauben (5), das Joch (6) und die Spulen für die Schwingungsanregung (7) sowie die Seignettekristalle (8). Der Verstärker für die Rückkopplung ist ein zweistufiger *RC*-Verstärker mit den Röhren EF 86 und EL 84. Die Verstärkung ist im benutzten Frequenzbereich konstant.

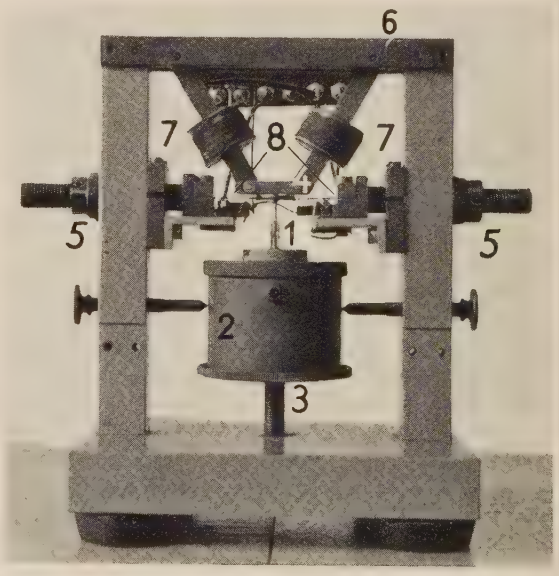


Abb. 2. Schwingungsviskosimeter

Das Band darf nur unter Zugbeanspruchung in Längsrichtung stehen, damit es sinusförmig auf- und abschwingt. Die Schwingungsform wurde sowohl durch das Gehör als auch mit einem Oszillographen nachgeprüft.

Bei dem technischen Einsatz dieses Viskosimeters ist das kurze Röhrchen mit der Versuchsflüssigkeit durch ein längeres, durch das dauernd die Lösung strömt, zu ersetzen. Dann sind mit der Apparatur kontinuierliche Viskositätsmessungen möglich.

IV. Durchführung der Messungen und Ergebnisse

Nach Füllung des Meßröhrchens bis zur Höhe h und Einstellung einer konstanten Temperatur wird die Resonanzeinstellung durchgeführt. Das geschieht bei unveränderter mechanischer Spannung mit dem Kondensator C (Abb. 1), wobei im Falle der Übereinstimmung der mechanischen und elektrischen Resonanz die Rückkopplung minimal wird. Maßgebend für die magnetische Wechselkraft ist in jedem Fall die Stromstärke I_1. Die Geschwindigkeit $\frac{dz}{dt}$ des schwingenden Bandes ermittelt man mit Hilfe des zweiten Seignettekristalles und des Röhrenvoltmeters (R_v). Durch Eichung mit Glyzerin oder Glyzerin-Wassergemischen wird die Proportionalitätskonstante a bestimmt.

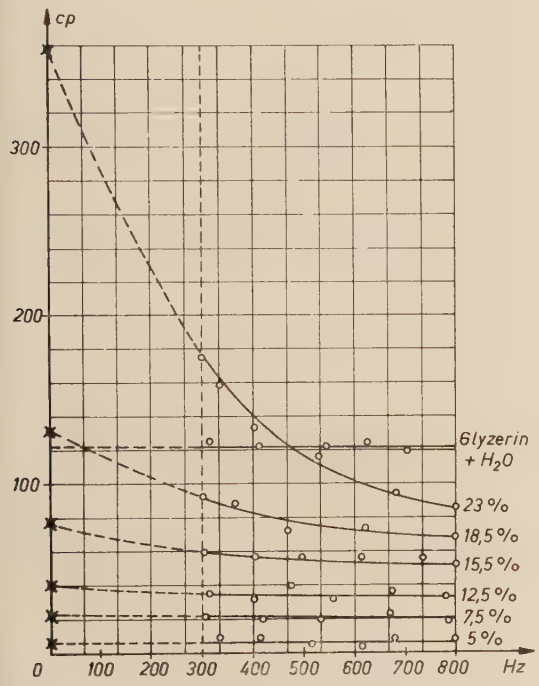


Abb. 3. Polystyrol in Toluol, Abhängigkeit der Schwingungsviskosität von Frequenz und Konzentration (stat. Werte angekreuzt)

Es wurden, um die durch die angenäherte Rechnung in Bezug auf den magnetomechanischen Wandler entstehenden nichtlinearen Einflüsse zu überprüfen, einige Newtonsche Flüssigkeiten (Glyzerin-Wassergemische) gemessen und keine Frequenzabhängigkeit von η festgestellt.

Die Ermittlung der Frequenz erfolgte durch Vergleich mit einem geeichten Tonfrequenzgenerator. Es wurden Lösungen von Polystyrol *BW*, Polyvinylazetat (Vinnapas) und Polyisobutylen (Oppanol) gemessen. Als Lösungsmittel wurden Toluol, Cyclohexanon und Benzol benutzt, wobei auf die Verdunstung der Lösungsmittel und die Bildung von Filmen auf der Oberfläche bei konzentrierten Lösungen besonders zu achten war. Die statischen Werte wurden bei 20°C mit einem *Ubbelohde*-Durchflußviskosimeter oder nach der Kugelfallmethode gemessen:

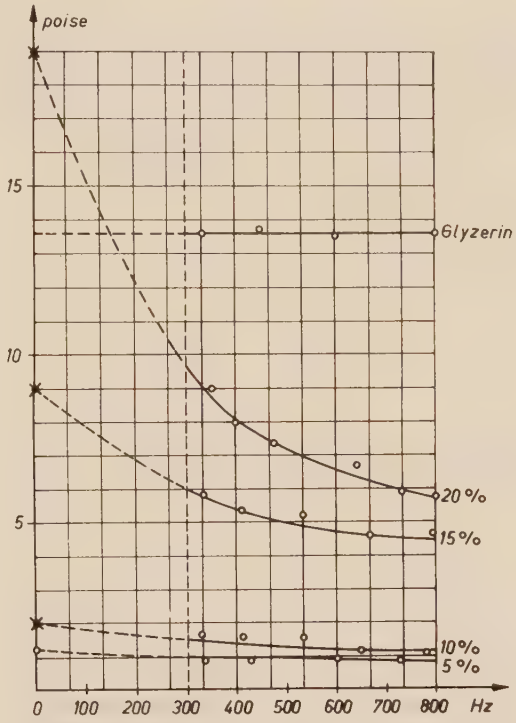


Abb. 4. Polyvinylazetat in Cyclohexanon, Abhängigkeit der Schwingungsviskosität von Frequenz und Konzentration

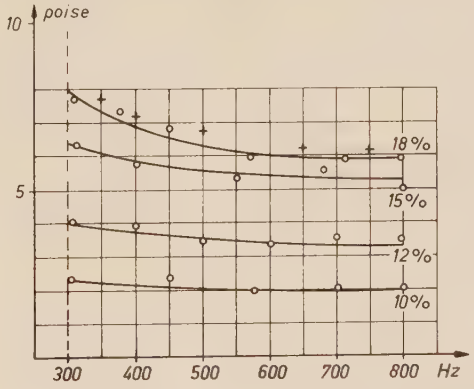


Abb. 5. Polyisobutylen in Benzol, Schwingungsviskosität in Abhängigkeit von Frequenz und Konzentration

Die Kurven für Polystyrol-Toluol sind in Abb. 3 niedergelegt. Während Glyzerin-Wassergemische keine Frequenzabhängigkeit aufweisen, zeigen besonders die konzentrierten Lösungen einen starken Viskositätsabfall mit wachsender Frequenz.

Auch für Polyvinylazetat in Cyclohexanon sinkt die Viskosität der 20%igen Lösung auf

den vierten Teil bei einem Frequenzanstieg auf 800 Hz, während bei den verdünnten Lösungen (5%) dieser Rückgang kaum 50% beträgt.

Besonders groß ist die Viskositätsabnahme von Polyisobutylen in Benzol (Abb. 5) bei steigender Frequenz. Hier beträgt die Viskositätsabnahme mehr als das 100fache bei den konzentrierten Lösungen gegenüber den statischen Werten. Es ist anzunehmen, daß bei diesen Lösungen das Dispersionsgebiet bei Frequenzen wesentlich unter 300 Hz liegt. Die statischen Werte betragen:

Konzentration	η (20° C)
10%	14500 cp
12%	43000 cp
15%	145000 cp
18%	260000 cp

Im nicht untersuchten Gebiet zwischen 0 bis 300 Hz ist in den Abbildungen 3 und 4 der Verlauf der Kurven gestrichelt gezeichnet.

V. Deutung der Meßergebnisse

Der Abfall der Schwingungsviskosität zeigt deutlich das Abweichen vom linearen Verhalten nach Gleichung [6] und die Unmöglichkeit, η als konstante Größe aufzufassen. Es ist deshalb die Ausgangsdifferentialgleichung [1] unter Zugrundelegung einer quasielastischen Struktur bei Berücksichtigung molekularer Platzwechsel als Ursache für die Dämpfung entsprechend zu modifizieren.

In einer Lösung makromolekularer Substanzen (Linearkolloide) bilden die Fadenmoleküle ein Netzwerk, das die Struktur der Lösung festlegt. Eine Wechselbeanspruchung bedeutet eine elastische Deformation des Netzwerkes. Bei kleinen Amplituden bleiben die Haftstellen zwischen den Molekülen erhalten. Wir sprechen von reversiblen Fließvorgängen.

Bei niedermolekularen Substanzen ist der Fließverlauf ein anderer. Bei diesen Stoffen mit irreversiblen Fließen bestehen keine Kräfte, die nach einer kleinen Verformung den ursprünglichen Zustand wieder herstellen wollen.

Die Amplitude nimmt nach [3] mit wachsender Frequenz ab. Es gilt

$$z_0 = \frac{A_1 \cdot I_0}{b \cdot \omega} .$$

Bei hohen Frequenzen werden im wesentlichen elastische Verformungen auftreten, molekulare Umlagerungen, bei denen die Struktur der Umgebung erhalten bleibt. Auf Grund von statistischen Betrachtungen erhält man für die Verformung in diesen Gebieten folgende Ausgangsdifferentialgleichung:

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = -\frac{1}{\tau_i}\left(\gamma_i \cos h \frac{\Delta A}{kT} - \alpha_i \frac{b}{a} \sin h \frac{\Delta A}{kT}\right)$$

[vgl. *W. Holzmüller* (5)],

oder angenähert mit

$$\Delta A = \sigma a^2 b \ll kT$$

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = -\frac{\gamma_i}{\tau_i} + \frac{\alpha_i \sigma}{\tau_i \cdot G}$$

bzw.

$$\sigma = \frac{d\gamma_i}{dt} \cdot \frac{\tau_i \cdot G}{\alpha_i} + \frac{\gamma_i \cdot G}{\alpha_i} . \qquad [7]$$

Dabei bedeuten:

γ die Scherverformung.
τ eine Relaxationszeit, die den durch Platzwechsel zu überwindenden Potentialschwellen zugeordnet ist.
ΔA die pro Platzwechsel im Mittel von außen zusätzlich geleistete Arbeit.
α der relative Anteil der diesem Mechanismus zugeordneten Haftstellen.
σ die Spannung.
G ein durch kT/ab^2 definierter, temperaturabhängiger Schermodul mit der mittleren Teilchenentfernung a und der mittleren Verschiebung b bei Platzwechseln.
Der Index i bezieht sich auf reversible, der Index k auf irreversible Fließvorgänge.

Werden durch Platzwechsel molekulare Bindungen zerrissen und die Netzstruktur der hochmolekularen Lösung zerstört, so sprechen wir von irreversiblen Platzwechseln. Es gibt in diesem Falle keine Kräfte, die den ursprünglichen Zustand wieder herstellen wollen. Dabei gilt für diese Gebiete die Ausgangsgleichung

$$\frac{d\gamma_k}{dt} = \frac{\alpha_k}{\tau_k} \frac{b}{a} \sin h \frac{\Delta A}{kT}$$

oder angenähert

$$\frac{d\gamma_k}{dt} = \frac{\alpha_k \cdot \sigma}{G \cdot \tau_k}$$

bzw.

$$\sigma = \frac{G \cdot \tau_k}{\alpha_k} \cdot \frac{d\gamma_k}{dt} . \qquad [8]$$

Die Gesamtverformung setzt sich additiv aus reversiblem (γ_i) und irreversiblem Fließen (γ_k) zusammen. Schreibt man die Ausgangsgleichung [1] unter Vernachlässigung nicht interessierender Apparatekonstanten, indem man die Trägheitskraft $M\gamma''$, die Federkraft $C\gamma$ und die durch die Gl. [7] und [8] festgelegten Reibungskräfte bzw. elastischen Rückstellkräfte einsetzt, so entsteht:

$$M\gamma'' + \left(\frac{\tau_i}{\alpha_i}\gamma_i' + \frac{\tau_k \gamma_k'}{\alpha_k}\right) G + \left(\frac{G}{\alpha_i}\gamma_i + C\gamma\right) = A_1^* I. \qquad [9]$$

Heben sich im Resonanzfall die durch die Trägheit der schwingenden Masse, durch die

Federkraft des Stahlbandes und die elastische Rückstellkraft der Lösung bedingten Kräfte auf, so verbleibt 1. die um $\pi/2$ nacheilende reversible Verformung:

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i \sigma \cdot \omega \tau_i}{j(1+\omega^2 \tau_i^2) \cdot G} \qquad [10]$$

[*W. Holzmüller*, Rheol. Acta (5)].

Diese Deformation ist durch reversible Platzwechsel gekennzeichnet, während 2. der Beitrag des irreversiblen Fließens

$$\gamma_k = \frac{\alpha_k \cdot \sigma}{j \omega \tau_k \cdot G} \qquad [11]$$

beträgt.

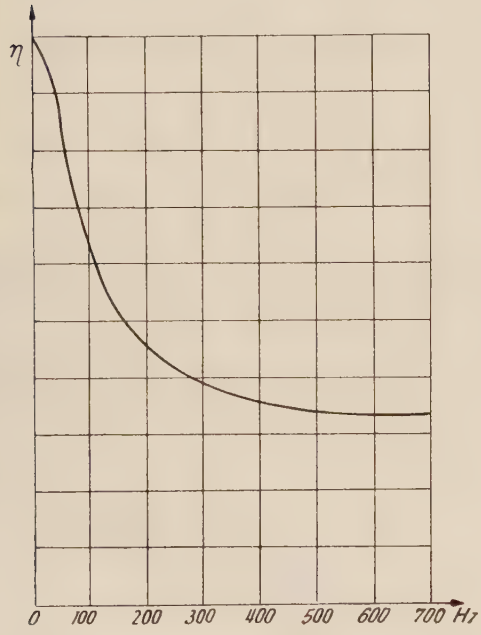


Abb. 6. Frequenzabhängigkeit der Viskosität einer Lösung, die durch ein Netzwerk linearer Fadenmoleküle gebildet wird, mit reversiblem und irreversiblem Fließen nach Gleichung [12]

Die Gesamtverformung der Lösung wird:

$$\gamma = \frac{\alpha_i \sigma \omega \tau_i}{j(1+\omega^2 \tau_i^2) G} + \frac{\alpha_k \cdot \sigma}{j \tau_k \omega G}.$$

Mit $\sigma = \sigma_0 e^{j\omega t}$ findet sich

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\alpha_i \cdot \sigma \cdot \omega^2 \tau_i}{(1+\omega^2 \tau_i^2) G} + \frac{\alpha_k \omega \sigma}{\tau_k \omega G}$$

bzw. auf Grund der Newtonschen Definition für die Viskosität

$$\eta = \frac{\sigma}{\frac{d\gamma}{dt}} = \frac{1}{\frac{\alpha_k}{\tau_k \cdot G} + \frac{\alpha_i \omega^2 \tau_i}{(1+\omega^2 \tau_i^2) G}}. \qquad [12]$$

Für $\omega = 0$ entsteht die statische Viskosität

$$\eta_{\text{stat}} = \frac{\tau_k \cdot G}{\alpha_k}$$

bzw.

$$\eta = \tau_k \cdot G \quad \text{für} \quad \alpha_k = 1,$$

während für $\omega = \infty$ die kleinere, für eine Wechselbeanspruchung geltende Viskosität η_∞ erhalten wird.

$$\eta_\infty = \frac{1}{\frac{\alpha_k}{\tau_k \cdot G} + \frac{\alpha_i}{\tau_i \cdot G}}.$$

In Abb. 6 ist der Verlauf der durch Gleichung [12] festgelegten Viskositätszahl in Abhängigkeit von ω gezeichnet. Der Verlauf der Kurve entspricht vollständig den in den Abb. 3 bis 5 wiedergegebenen experimentellen Ergebnissen.

Die Lösungen wurden etwa fünf Monate vor den Messungen angesetzt und täglich mehrere Stunden mit Hilfe einer improvisierten Schüttelmaschine geschüttelt.

Es zeigte sich, daß sehr oft die gewünschten hohen Konzentrationen mit Toluol und Cyclohexan nicht zu erzielen waren. Benzol hingegen löste in den meisten Fällen sehr gut, doch konnten diese hochkonzentrierten Lösungen oft nicht gemessen werden, weil sie durch Verdunsten des Lösungsmittels sofort einen Film bildeten, der das Meßröhrchen verklebte.

1. Meßergebnisse

Polyisobutylen in Benzol (Abb. 5)

Statische Werte:	Konzentration	η (20 °C)
	10 %	145 poise
	12 %	430 poise
	15 %	1450 poise
	18 %	2600 poise

Polystyrol in Toluol (Abb. 3)

Statische Werte:	Konzentration	η (20 °C)
	5,0 %	6 cp
	7,5 %	22 cp
	12,5 %	40 cp
	15,5 %	76 cp
	18,5 %	130 cp
	23,0 %	354 cp

Polyvinylazetat in Cyclohexanon (Abb. 4)

Statische Werte:	Konzentration	η (20 °C)
	10 %	2,1 poise
	15 %	9,0 poise
	20 %	19,0 poise

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Messung der Viskosität von Lösungen hochpolymerer Substanzen bei verschiedenen Frequenzen beschrieben. Bei dem benutzten Viskosimeter ist ein Stahlband wie eine Saite ausgespannt. Dieses Band wird elektromagnetisch zu Transversalschwingungen in seiner Eigenfrequenz angeregt. Eine senkrecht auf ihm befestigte Nadel schwingt axial in einem Glasröhrchen mit der zu messenden Flüssigkeit und dämpft das System. Die Geschwindigkeit des Bandes und die anregende magnetische Wechselkraft werden elektrisch gemessen. Die Meßergebnisse zeigen, daß in Lösungen makromolekularer Substanzen Haftstellen existieren, die ein quasielastisches Netzwerk erzeugen. Daneben sind Gleitvorgänge der Moleküle möglich, welche die wesentlich größere statische Viskosität bedingen. Besonders ausgeprägt ist die molekulare Verzahnung in Lösungen von Polyisobutylen in Benzol, was auf eine starke Verzweigung dieser Moleküle hindeutet.

Schrifttum

1) *Eisenschitz, R.*, und *W. Philippoff*, Naturwiss. **21**, 527 (1932); *W. Philippoff*, Phys. Z. **35**, 883, 900 (1934).
2) *Weißenberg, K.*, Abh. preuß. Akad. Wiss. Physik.-math. Kl. **1932**, Nr. 2.
3) *Cerf, R.*, J. Chem. Phys. **20**, H. 1 (1952).
4) *Jacob, I.*, Plaste und Kautschuk **4**, 124 (1957); **4**, 169 (1957).
5) *Holzmüller, W.*, 3. Internationaler Rheologiekongreß Oeynhausen 1958. Rheol. acta (erscheint demnächst).

Aus dem Laboratorium für Kolloidchemie des Chemischen Instituts der Rumänischen Akademie, Bukarest (Rumänien)

Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme Seifen—Kresol—Wasser

X. Oberflächenspannung der kresolierten Lösungen von Seifengemischen

Von E. Angelescu und Y. Davidescu

Mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 31. Dezember 1958)

In Fortsetzung früherer Arbeiten (1) wurde der Einfluß von Kresol auf den Dispersionsgrad von Seifengemischen mit gleichem Kation durch Messung der Oberflächenspannung untersucht.

Da sich bei den untersuchten Systemen die charakteristischen Eigenschaften bei einer Konzentration von 0,20 n am stärksten ausprägen, nahmen wir für die Konzentration der Gemische stets den Wert 0,20 n. So wurde die Oberflächenspannung folgender Systeme in Gegenwart verschiedener Mengen von jedem der isomeren Kresole gemessen:

Na Stearat		Na Palmitat
0,10 n	+	0,10 n
0,15 n	+	0.05 n
0,19 n	+	0,01 n

Na Palmitat		Na Oleat
0,10 n	+	0,10 n
0,15 n	+	0,05 n
0,19 n	+	0,01 n

Gemische aus Na-Stearat und Na-Oleat wurden nicht untersucht, da die Oberflächenspannungen der Komponenten annähernde Werte aufweisen.

Die Messungen wurden nach der stalagmometrischen Methode bei Temperaturen zwischen 40° und 60°C (± 0,1°C) vorgenommen.

Die verwendeten Substanzen waren Produkte von der Firma de Haën p. a., in bidestilliertem Wasser gelöst.

Die Toleranz der Bestimmungen bewegt sich zwischen ± 0,3%.

Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2, sowie in den Abb. 1–3 angeführt.

In den aus Palmitat + Oleat gebildeten Gemischen prägt das Oleat seinen vorherrschenden Charakter dem ganzen System auf.

In Abb. 1 fällt Kurve II, welche ein aus gleichen Molarkonzentrationen der zwei Seifen gebildetes kresoliertes System darstellt, fast völlig zusammen mit Kurve I (kresoliertes Na Oleat). Das charakteristische

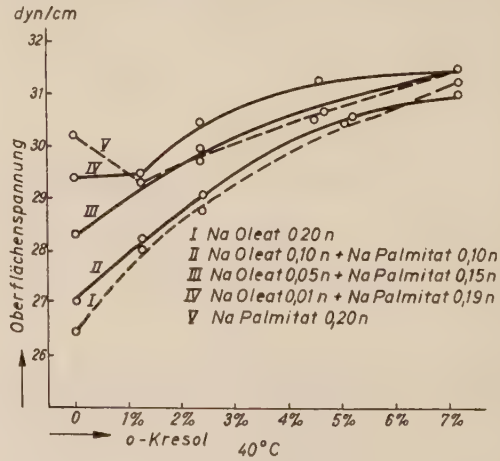


Abb. 1. Vgl. Text

Minimum der Oberflächenspannung von kresoliertem Na-Palmitat (Kurve V) verschwindet in Gegenwart des Oleates, selbst wenn das letztere nur im Molverhältnis von 25% vorhanden ist (Kurve III), da die kresolierte Oleatlösung auch kein Minimum der Oberflächenspannung aufweist (1). Nur diejenigen Systeme, die sehr viel Palmitat enthalten (Kurve IV) weisen einen Knick auf, und dies nur bei tieferen Temperaturen.

Die Oberflächenspannung der Oleat + Palmitat enthaltenden Systeme ändert sich fast gar nicht mit der

Tabelle 1

Na-Palmitat + Na-Oleat und o-Kresol

Na-Palmitat	Na-Oleat	o-Kresol %	Oberflächenspannung dyn·cm^{-1} 60°C	50°C	40°C
		—	26,5	26,4	26,5
		1,26	28,0	27,7	28,0
—	0,20 n	2,47	29,2	28,8	28,8
		4,63	30,5	30,2	30,4
		7,23	31,5	31,3	31,2
		—	27,0	26,9	27,0
		1,26	28,2	28,1	28,1
0,10 n	0,10 n	2,45	29,4	29,2	29,0
		4,72	30,5	30,5	30,6
		7,04	31,3	30,7	30,9
		—	28,9	28,5	28,8
		1,24	29,6	29,4	29,3
0,15 n	0,05 n	2,41	29,9	29,8	29,9
		4,63	30,8	30,6	30,6
		7,18	31,3	31,0	31,4
		—	29,9	30,0	29,9
		1,27	30,5	30,0	29,9
0,19 n	0,01 n	2,44	30,8	30,2	30,4
		4,67	31,3	31,0	31,2
		7,45	31,3	31,3	31,4
		—	31,0	30,2	30,2
		1,27	29,4	28,9	29,3
0,20 n	—	2,40	30,3	29,6	29,7
		4,69	30,5	30,2	30,6
		7,25	31,4	31,3	31,4

Tabelle 2

Na-Stearat + Na-Palmitat und o-Kresol

Na-Stearat	Na-Palmitat	o-Kresol %	Oberflächenspannung dyn·cm^{-1} 60°C	50°C
		—	31,0	30,2
		1,27	29,4	28,9
—	0,20 n	2,40	30,3	29,6
		4,69	30,5	30,2
		7,25	31,4	31,3
		—	29,9	29,6
		1,22	29,6	28,7
0,10 n	0,10 n	2,48	30,3	29,8
		4,69	31,3	31,5
		7,10	32,0	31,7
		—	28,0	26,9
		1,35	28,7	28,7
0,15 n	0,05 n	2,47	30,1	29,8
		4,72	31,8	31,5
		7,17	31,8	31,5
		—	27,2	26,0
		1,32	27,8	26,7
0,19 n	0,01 n	2,45	29,4	29,2
		4,71	31,3	31,0
		7,37	31,8	31,7
		—	27,4	27,1
		1,25	26,8	25,3
0,20 n	—	2,44	29,6	28,9
		4,66	31,5	31,3
		7,20	32,0	32,0

Temperatur, wie die reinen und kresolierten Oleatlösungen (1).

Bei unkresolierten Systemen liegt die Oberflächenspannung der Oleat + Palmitat-Gemische zwischen den Werten der reinen Seifenlösungen gemäß dem Mischungsverhältnis. Bei kresolierten Systemen jedoch, und zwar im Bereich von 1%–6% Kresol, ist die Oberflächenspannung des aus Na Palmitat 0,19 n + Na Oleat

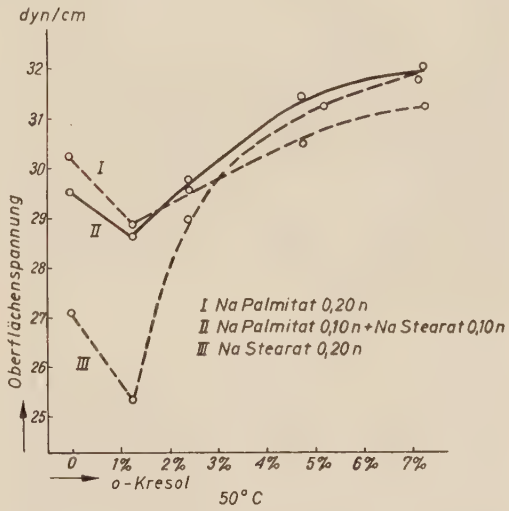


Abb. 2. Vgl. Text

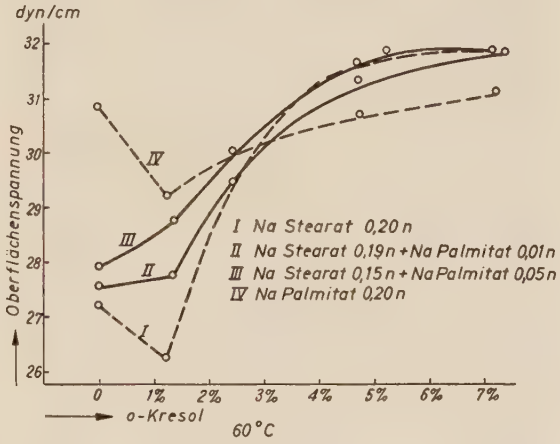


Abb. 3. Vgl. Text

0,01 n gebildeten Systems (Kurve IV) höher als diejenige der Lösung aus kresoliertem Na-Palmitat 0,2 n (Kurve V).

Bei hohen Kresolkonzentrationen streben die Oberflächenspannungen aller Systeme dem gleichen Wert zu.

In dem aus Na-Palmitat + Na-Stearat gebildeten Systemen (Tab. 2) prägt das Palmitat – vom kapillaraktiven Standpunkt aus – seinen vorherrschenden Charakter dem ganzen System auf. Bei 50°C besitzt die Oberflächenspannung des die beiden Seifen in gleicher Molarkonzentration enthaltenden kresolierten Systems fast denselben Wert wie diejenige der kresolierten Na-Palmitat Lösung (Abb. 2). Dieses Gemisch zeigt auch das charakteristische Minimum der Oberflächenspannung in dem Konzentrationsbereich von 1,2% Kresol. Mit Anstieg der Stearatmenge verringert sich das Minimum der Oberflächenspannung, und die

Werte nähern sich denjenigen bei Na-Stearat-Lösung (Abb. 3).

Bei hohen Kresolkonzentrationen streben die Oberflächenspannungen ebenfalls demselben Werte zu.

Mit Anstieg der Temperatur steigt die Oberflächenspannung der kresolierten Na-Stearat + Palmitat-Systeme.

Diskussion der Ergebnisse

Die kapillaraktiven Eigenschaften gemischter Seifenlösungen lassen sich nicht additiv aus denjenigen der Komponenten berechnen, wie schon *Kawakami* für die Schaumzahl feststellte (2). Desgleichen fand *Harkins* (3), daß die Solubilisierung in Seifengemischen weder arithmetisch noch geometrisch zu errechnen sei; dieselbe ist in Seifengemischen ausgeprägter als für die Komponenten (4).

Die Eigenschaften der kresolierten Seifengemische wurden durch Viskositätsmessungen von einem von uns in einer früheren Arbeit (5) untersucht. Die Viskosität der reinen Seifenlösungen sowie der Lösungen mit kleinen Mengen Kresol zeigen recht erhebliche Abweichungen von der Additivität. In Gegenwart größerer Kresolmengen kann die Viskosität der Gemische additiv aus deren Komponenten errechnet werden. Gleichzeitig überdecken die Eigenschaften des Palmitats diejenigen des Stearats.

Zur Deutung der hier vorliegenden Ergebnisse gehen wir von nachstehenden Annahmen aus.

Die in Seifengemischen sich bildenden Mizellen enthalten beide Molekülgattungen der verschiedenen Komponenten, und zwar nicht in Mengen, die im Verhältnis zur Molarkonzentration der betreffenden Komponenten stehen, sondern in einem Verhältnis, das von der spezifischen Wirkung der Anionen bestimmt wird. So fand auch *Lange* (6), daß in Gemischen von homologen Na-Alkylsulfaten die Komponente mit längerer Kohlenwasserstoffkette sich in den Mizellen anreichert. Wahrscheinlich ändert sich die Form der Mizellen, wenn sie statt einer einzigen Seife mehrere enthalten, da ja auch die Wechselwirkung der Carboxylgruppen in Gemischen nicht die gleiche wie im Falle einer Komponente bleibt (7). Der von *Bruun* (8) festgestellte Einfluß der Länge der Kohlenwasserstoffkette auf die Größe der Oberfläche, die das Molekül in der Lösungsoberfläche einnimmt, bestimmt somit die Abweichungen von der Additivität der spezifischen Oberflächen. Ähnliche Überlegungen könnten auch die Veränderung der Form der Mizellen im Falle von Seifengemischen erklären, da sich die sphärische oder zylindrische Symmetrie der reinen Seifenmizellen ändert.

Andererseits ist bekannt, daß die Gegenwart einer als Elektrolyt wirkenden Molekülart die Abstoßungskräfte zwischen den polaren Gruppen verringert und dadurch die Zahl der in einer Mizelle enthaltenen Moleküle vergrößert.

Die Gegenwart einer zweiten Seife, als Kolloidelektrolyt, verursacht somit eine doppelte Wirkung. Erstens wirkt bei kleinen Konzentrationen die hinzugefügte Seife wie jeder andere Elektrolyt und vergrößert die Aggregationszahl, so daß der Dispersionsgrad des Systems sinkt. Zweitens tritt bei größeren Konzentrationen die hinzugefügte Seifenart in die Komponenz der Mizellen ein und verändert die Eigenschaften des Systems in Abhängigkeit von der spezifischen Struktur: Länge der Kohlenwasserstoffkette und Doppelbindungen. Das Verhältnis zwischen dem Aggregationsvermögen der verschiedenen Komponenten bestimmt die Struktur der gemischten Mizellen; diejenige Seife die das kleinere Aggregationsvermögen besitzt, beeinflußt stärker den Charakter des Systems.

Auf Grund dieser Erwägungen deuteten wir unsere Versuchsergebnisse folgendermaßen:

1. Den kresolierten Gemischen aus Oleat + Palmitat wird der kapillaraktive Charakter der Oleinsäure aufgeprägt: die Oberflächenspannung von kresolierten Gemischen, die die beiden Seifen in gleicher Molarkonzentration enthalten, zeigt fast denselben Wert wie bei kresolierten Oleatlösungen; das dem kresolierten Palmitat charakteristische Minimum der Oberflächenspannung verschwindet, und das Ansteigen der Temperatur beeinflußt nicht den Wert der Oberflächenspannung der betreffenden Gemische, genau wie im Falle reiner und kresolierter Oleat-Lösungen.

Die in der kresolierten Oleat + Palmitat-Lösung gebildeten Mizellen enthalten sowohl Palmitat- als auch Oleatmoleküle. Diese letzteren, dank der stark hydrophilen Eigenschaften, die auf ihren ungesättigten Charakter zurückzuführen sind, bewirken eine strukturelle Stabilität der Partikeln, welche stärker als im Falle des Palmitats im wässerigen Dispersionsmedium verankert sind. Dadurch werden dem ganzen System die kapillaraktiven Eigenschaften der Oleat-Lösungen aufgeprägt. Die Gegenwart von Kresol bewirkt keine weitere Dispersion und somit kein Minimum der Oberflächenspannung, sondern nur die Solvatisierung der Partikeln,

so daß der Wert der Oberflächenspannung stetig ansteigt, genau wie bei kresolierten Oleatlösungen.

2. Der Wert der Oberflächenspannung von kresolierten Oleat + Palmitat-Lösungen, welche eine kleine Menge Oleat im Verhältnis zum Palmitat enthalten, ist höher als derjenige, welcher der Gesamtkonzentration der Seife entspricht.

Das Ansteigen der Oberflächenspannung ist auf die Elektrolytwirkung kleiner Mengen hinzugefügten Oleats zurückzuführen. Da die elektrostatischen Abstoßkräfte zwischen den Palmitatmolekeln einer Mizelle verringert werden, kann die Aggregationszahl ansteigen, wodurch die Zahl der kapillaraktiven Partikeln sinkt. Dadurch wird die Oberflächenspannung des betreffenden Systems größer als im Falle der Palmitatlösung ohne Oleat.

Zugleich mit dem Dispersionsgrad verändert sich wahrscheinlich auch die Form der Mizellen. Die seitlichen Anziehungskräfte zwischen den verschiedenen Molekülgattungen, die eine gemischte Mizelle bilden, unterscheiden sich von denjenigen, die sich in der aus einer einzigen Gattung gebildeten Mizelle auswirken. Die spezifische Oberfläche gemischter Seifenlösungen ist kleiner als diejenige, die der Summe der Komponenten entspricht, da auch die Wechselwirkungen der Karboxylgruppen in Gemischen sich von denen der reinen Lösungen unterscheiden.

3. Den kresolierten Gemischen aus Palmitat + Stearat ist der kapillaraktive Charakter der Palmitinsäure aufgeprägt: die Oberflächenspannung von kresolierten Gemischen, die die beiden Seifen in gleicher Molarkonzentration enthalten, zeigt fast denselben Wert wie bei kresolierten Palmitatlösungen; das charakteristische Minimum der Oberflächenspannung in einem Bereich von 1,2% Kresol bleibt bestehen.

Genau wie bei Oleat + Palmitat-Gemischen bewirkt die Zugabe von kleinen Mengen Palmitat ein Ansteigen der Oberflächenspannung von Stearatlösungen infolge der Elektrolytwirkung der zugefügten Seife.

Durch Hinzufügen größerer Mengen Palmitats bilden sich Mizellen, die sowohl Palmitat als auch Stearat enthalten. Obwohl die Stearatlösungen kapillaraktiver als die Palmitatlösungen sind, ist es trotzdem das Palmitat – die Seife mit kürzerer Kohlenwasserstoffkette –, welches durch seine Wirkung dem ganzen System seinen kapillaraktiven Charakter aufprägt. Die gebildeten Mizellen behalten ihren Kolloidcharakter, so daß hinzugefügtes Kresol durch seine dispergierende Wirkung ein Minimum der Oberflächenspannung verursacht (1).

4. Bei großen Kresolkonzentrationen strebt die Oberflächenspannung der verschiedenen Seifengemische demselben Wert zu; dieser Wert ist annähernd derselbe wie bei kresolierten Seifenlösungen.

Durch die vom Kresol ausgeübte Solvatisierung der gemischten Mizellen bildet sich eine kresolische Solvathülle, die die gleiche wie bei den aus einer einzigen Seifengattung gebildeten Partikeln ist. Gleichzeitig werden auch die in der Oberfläche der Lösung sich befindenden Seifenpartikeln in das Innere hineingezogen und durch Kresol ausgetauscht, so daß die Oberflächenspannung sich derjenigen des reinen Kresols nähert.

Zusammenfassung

Die Oberflächenspannung verschiedener kresolierter Seifengemische wurde in einem Temperaturbereich von 40°–60°C gemessen.

Den kresolierten Gemischen aus Oleat + Palmitat wird der kapillaraktive Charakter der Oleinsäure aufgeprägt:

Die Oberflächenspannung von kresolierten Gemischen, die die beiden Seifen in gleicher Molarkonzentration enthalten, weist fast denselben Wert auf wie bei kresolierten Oleatlösungen; das dem kresolierten Palmitat charakteristische Minimum der Oberflächenspannung verschwindet; das Ansteigen der Temperatur beeinflußt nicht den Wert der Oberflächenspannung der betreffenden Gemische.

Den kresolierten Gemischen aus Palmitat + Stearat ist der kapillaraktive Charakter der Palmitinsäure aufgeprägt:

Die Oberflächenspannung von kresolierten Gemischen, die die beiden Seifen in gleicher Molarkonzentration enthalten, weist fast denselben Wert auf wie bei kresolierten Palmitatlösungen; das charakteristische Minimum der Oberflächenspannung in einem Bereich von 1,2% Kresol bleibt bestehen.

Der Wert der Oberflächenspannung von kresolierten gemischten Seifenlösungen, welche wenig Oleat im Verhältnis zum Palmitat oder wenig Palmitat im Verhältnis zum Stearat enthalten, ist höher als derjenige, welcher der Gesamtkonzentration der Seife entspricht.

Bei großen Kresolkonzentrationen strebt die Oberflächenspannung der verschiedenen Seifengemische demselben Werte zu; etwa dem Wert wie bei kresolierten Seifenlösungen.

Die Deutung der Ergebnisse wurde auf Grund folgender Annahmen durchgeführt.

Die zweite Seife verursacht zweierlei: bei kleinen Konzentrationen wirkt sie wie jeder Elektrolyt, indem der Dispersionsgrad des Systems verringert wird, so daß die Oberflächenspannung ansteigt. Außerdem tritt die zugefügte Seife als Komponente in die sich bildenden gemischten Mizellen ein. In Abhängigkeit von der spezifischen Struktur der zugefügten Seife (Länge der Kohlenwasserstoffkette und Doppelbindungen) verändern sich die kapillaraktiven Eigenschaften des ganzen Systems durch Änderung von Aggregationszahl und Form der Mizellen. Diejenige Seife, die eine kleinere Aggregationsfähigkeit besitzt, beeinflußt das Seifengemisch besonders ausgeprägt.

Schrifttum

1) *Angelescu, E.* und *Y. Davidescu*, Kolloid-Z. **158**, 135 (1958).

2) *Kawakami*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **30** B, 58 (1927).

3) *Harkins, W. D.* u. a., J. chem. Phys. **14**, 566 (1946).

4) *Palit Santi, R.* und *V. Venkatesvarlu*, J. Chem. Soc. **1954**, 2129.

5) *Angelescu, E.* und *V. Ciortan*, Kolloid-Z. **82**, 304 (1938).

6) *Lange, H.*, Kolloid-Z. **131**, 96 (1953).

7) *Isemura, T.* und *K. Hamaguchi*, Ind. and Eng. Chem. **45**, 927 (1953).

8) *Bruun, H. Henrick*, Acta. Chem. Scand. **9**, 342 (1955).

From the Department of Physical Chemistry, Birla College of Science, Pilani, Rajasthan (India)

Preliminary Investigations on the Nature of the Capacity Peaks Observed with Organic Compounds at the Dropping Mercury Electrode in Pulsating Field

By S. L. Gupta and S. K. D. Agarwal

With 1 table

(Received December 12, 1958)

1. Introduction

One of the baffling problems in the present new field of study of the effect of surface active substances on the dropping mercury electrode capacity in pulsating field, is the cause of the peaks observed.

The peaks may be broadly classified into those caused by (1) desorption, and those caused by (2) chemical reaction such as reduction or oxidation. *Hacobian* (1) considers that these two classes of peaks can be distinguished by the fact that the peak potential of the chemical peaks does not vary with the concentration of the surface active solute whereas the peak potential varies linearly with the logarithm of the concentration in the case of desorption peaks. The general theory proposed by the present author (2, 3) indicates, however, that the desorption peaks also can occur at a fixed potential irrespective of the concentration of the solute.

It is the object of the present paper to examine how far a change of the indifferent electrolyte can elucidate the nature of the peak.

2. Experimental

2. 1. Materials used: Cerfak and cetyl pyridinium bromide used were commercial detergents. Lauryl-p-toluidine-2-sodium sulphonate having surface active properties was a pure chemical compound prepared and kindly supplied by Dr. *K. Venkataraman*, Director, National Chemical Laboratories, Poona.

Toluene, amyl alcohol, ether and camphor were *Merck*'s quality and iso-propyl alcohol was *Merck*'s purest quality, redistilled twice in an all glass vigreux fractionating column having six indentations, before use. The middle one third of the distillate was used for the experiment. Bromocresol purple, thymol blue, methylene blue, methyl violet and methyl orange, were of *Merck*'s purest quality of which methyl orange was recrystallised twice before use.

The mercury used for pool electrode and dropping electrode was passed through *Meyer*'s column, washed several times with distilled water, dried and passed through a sintered glass filter.

The other chemicals used were of 'Analar' quality of B.D.H.

2. 2. Technique of measurement: The apparatus employed in the present investigation is the same as what has been described before (2, 4). This consists in applying to a dropping mercury electrode, 50 cycles A. C. ripple of 45 mv (r. m. s.) over the D.C. potential and observing the alternating component of the resulting pulsating current. As the capacitative impedance of the dropping mercury electrode is much higher than the rest of the impedance of the system, the magnitude of the alternating current gives a measure of the dropping mercury electrode capacity. The D.C. potentials have been expressed with reference to the saturated calomel electrode. The constants of the dropping mercury electrode are as follows:

m 0.000789. g/sec.

t 0.5 sec. per drop in 0.1 MKCl Open Circuit.

0.1 molar potassium chloride, potassium iodide and potassium nitrate were used as indifferent electrolytes. In each case, the measurements were taken with the indifferent electrolyte and the effect of surface active substances has been expressed in terms of the percentage increase (with sign) of the alternating current, which gives practically the percentage increase in the average differential capacity. It has been shown by experiments that the percentage increase in the current brought about by surface active substances of low molecular weight is practically independent of the size of the drop or even the time of the dropping within certain limits (5). The dropping mercury electrode was cathodic throughout the measurements.

The results are represented in table 1.

3. Discussion

An examination of the table shows that the effect of changing over the indifferent electrolyte from potassium chloride to potassium iodide or potassium nitrate reveals the following features:

Class (1) denoted by the symbol 'C' shows no appreciable change either in the position or in the magnitude of the peaks. Such peaks may be identified as generally caused by the chemical reaction. *Class* (2) denoted by the symbol 'D' shows peaks at nearly the same voltage but with decreased or increased magnitude when potassium iodide or potas-

Table 1

S./No.	Substance used	Indifferent electrolyte = 0.1 M KCl			Indifferent electrolyte = 0.1 M KI			Nature of peak
		pH	Potential	Magnitude of peak	pH	Potential	Magnitude of peak	
1.	Lauryl-p-toluidine-2-Sodium sulphonate	12.3	0.7 volts	—ve peak	12.3	0.37 volts	15%	A
		12.3	1.4 „	440%	12.3	1.4 „	452%	C
		5.6	Anodic	?	5.6	0.35 „	66%	A
		5.6	0.8 „	—ve peak	5.6	0.85 „	—ve peak	A
		5.6	1.35 „	340%	5.6	1.5 „	345%	C
2.	Cerfak	12.3	0.85 volts	—ve peak	12.3	0.38 volts	25%	A
		12.3	1.35 „	285%	12.3	1.28 „	164%	D
		5.5	0.75 „	—ve peak	5.5	0.35 „	57%	A
		5.5	1.35 „	210%	5.5	1.25 „	54%	D
3.	Isopropyl Alcohol	12.3	0.17 volts	—ve peak	12.3	0.38 volts	28%	A
		12.3	1.27 „	70%	12.3	1.28 „	60%	D?
		5.0	0.13 „	78%	5.0	(0.35–0.55) volts	(20–15%)	A
		5.0	1.33 „	59%	5.0	(1.25–1.45) „	50%	D?
		1.0	0.13 „	75%	1.0	(0.35–0.55) „	15%	A
		1.0	1.33 „	65%	1.0	1.25 volts	56%	D?
4.	Toluene	12.3	Anodic	?	12.3	0.58 „	30%	A
		12.3	0.9 volts	40%	12.3	0.98 „	104%	D
		5.6	Anodic	?	5.6	0.55 „	22%	A
		5.6	0.95 „	26%	5.6	0.95 „	64%	D
5.	Ether	12.3	Anodic	?	12.3	0.58 volts	31%	A
		12.3	1.2 „	150%	12.3	1.08 „	88%	D
		5.6	Anodic	?	5.6	0.65 „	28%	A
		5.6	1.1 „	100%	5.6	1.05 „	54%	D
6.	Amyl Alcohol	12.3	0.18 volts	—ve peak	12.3	0.38 volts	31%	A
		12.3	1.02 „	70%	12.3	1.28 „	188%	D?
		5.6	0.15 „	—ve peak	5.5	0.35 „	27% (flat)	A
		5.6	1.2 „	100%	5.5	1.25 „	175%	D
		5.6	—	—	5.5	1.65 „	1021%	A
7.	Camphor	12.3	Anodic	?	12.3	0.48 volts	26%	A
		12.3	0.9 „	—ve peak (flat)	12.3	—	—	A
		12.3	1.3 „	235%	12.3	1.18 volts	65%	D
		5.6	Anodic	?	5.5	0.45 „	17%	A
		5.6	0.7 volts	—ve peak (flat)	5.5	1.55 „	180%	A
		5.6	1.18 „	75%	5.5	1.25 „	208%	D
8.	Bromocresol Purple	12.3	Anodic	?	12.3	0.38 volts	16%	A
		12.3	0.93 volts	130%	12.3	1.08 „	100%	D
		5.5	0.57 „	165%	5.6	0.55 „	—ve peak	D
		5.5	—	—	5.6	0.35 „	17%	A
		5.5	—	—	5.6	1.2 „	20% (flat)	A
9.	Thymol Blue	12.3	1.0 volts	240%	12.0	1.08 volts	189%	D
		12.3	—	—	12.0	0.48 „	26%	A
		5.0	0.7 „	186%	5.0	0.65 „	25%	D
		5.0	1.1 „	50%	5.0	1.15 „	90%	D
		5.0	—	—	5.0	0.35 „	30%	A
		1.0	0.5 „	56%	1.0	0.45 „	76%	D
		1.0	1.1 „	35% (flat)	1.0	1.15 „	90%	D
10.	Methyl Orange	12.3	0.3 volts	halt	12.0	0.28 volts	10%	D
		12.3	0.85 „	34%	12.0	0.89 „	75%	D
		12.3	1.15 „	42%	12.0	1.18 „	58%	D
		5.0	0.3 „	390%	5.0	0.25 „	10%	D
		5.0	1.7 „	490%	5.0	1.75 „	387%	C?
		1.0	0.01 „	44%	1.0	0.25 „	25%	A
		1.0	1.31 „	447%	1.0	1.25 „	353%	C?
11.	*Methylene Blue	12.3	0.45 volts	805%	12.0	(0.36–0.46 volts)	(733–707%)	C
		12.3	1.33 „	392%	12.0	1.46 volts	516%	C
		5.8	0.2 „	686%	5.5	(0.08–0.180 volts)	(826–847%)	C
		5.8	0.58 „	halt	5.5	0.58 volts	68%	D
		5.8	1.4 „	633%	5.5	(1.48–1.58 volts)	(1087–1038%)	C
12.	*Methyl Violet	5.8	0 volts	101%	5.5	0.02 volts	187%	D
		5.8	1.35 „	458%	5.5	1.48 volts	867%	C
13.	*Cetyl-pyridinium bromide	12.3	0.25 volts	—ve peak	12.0	0.36 volts	—ve peak	A
		12.3	1.3 „	190%	12.0	1.26 „	95%	D
		5.6	Anodic	?	5.5	0.02 „	593%	A
		5.6	1.0 „	halt	5.5	1.18 „	126%	D
		5.6	1.7 „	745%	5.5	1.68 „	800%	C

* 0.1 M KNO_3 was used as the indifferent electrolyte.
'A' denotes 'Ambiguous peak' 'C' denotes 'Chemical peak'—(class 1) 'D' denotes 'Desorption peak'—(class 2)

sium nitrate is used instead of potassium chloride. Sometimes the decrease may lead to the formation of negative peaks viz. formation of peaks while the depression of the capacity due to adsorption is yet on. Such peaks may be identified as generally caused by desorption. There are also certain ambiguous peaks as shown in the table. They have been referred to by the symbol '*A*'. The nature of these peaks is not clearly understood.

On this basis it can be seen that the typical desorption peaks such as those met with in the case of toluene, ether and camphor get properly classified. Similarly the typical chemical peaks in the case of methylene blue and methyl violet also get properly classified. It may tentatively be concluded from the study that a fair indication of the nature of the peaks can be got by this method of examination.

Isopropyl alcohol peaks behave like chemical peaks by the above test. But since we are dealing with high concentrations of the alcohol and the peaks are of low magnitude it is concluded that these are desorption peaks. The shift of peak potential with concentration is also indicative of its being a desorption peak.

The conclusions drawn in this paper are to be considered as tentative and as a first step in this direction of the solution of the problem of determination of nature of the peaks.

Acknowledgement

Thanks are due to Prof. *K. S. G. Doss*, D. Sc., F. R. I. C., F. Inst. P., F. A. Sc. F. N. I. Director, Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, for necessary suggestion and criticism and to Dr. *S. M. Mitra*, Principal, and Dr. *R. D. Gupta*, Head of Chemistry Department, Birla College, Pilani, for their interest in the work.

Summary

Preliminary investigations have been made for determining the nature of the capacity peaks observed with organic compounds at the dropping mercury electrode in pulsating field. The peaks have been broadly classified into those caused by (1) desorption and those caused by (2) chemical reaction.

Zusammenfassung

Vorläufige Untersuchungen zur Feststellung der Natur der Kapazitätspitzen, die mit organischen Verbindungen bei der tropfenden Quecksilber-Elektrode im Wechselfeld gefunden wurden, lassen eine Klassifizierung zu in solche, die durch Desorption verursacht werden, und solche, die chemisch durch Reaktionen bedingt sind.

References

1) *Hacobian, S.*, Australian J. Chem. **6**, 211 (1953).
2) *Doss* and *Gupta*, Proc. Indian Acad. Sci. **36**, 493 (1952).
3) *Doss* and *Gupta*, Sci. Cult. **22**, 102 (1956).
4) *Doss* and *Kalyanasundaram*, Proc. Indian Acad. Sci. **35**, 27 (1952).
5) *Doss* and *Gupta*, Bull. Cent. Electro-Chem. Res. Inst., Karaikudi **1**, 9 (1954).

From the Research and Development Dept., AB Förenade Superfosfatfabriker, Landskrona (Sweden)

Extending the Ree-Eyring Generalized Flow Theory to Non-Equilibrium Conditions

By Sven-Eric Dahlgren

(Received December 11, 1958)

Introduction

To illustrate the thixotropic behaviour, extensive experimental investigations have been carried out by, among others, *Green* and *Weltmann* (1). An analysis of the thixotropic break-down based entirely on the formal relationships in their observation data was made by the author (2). Later, the author found that this analysis could not be used as a sound basis for further penetration of the problem. Another way was opened by the *Eyring* model of flow, generalized by *Ree* and *Eyring* (3). Recently, it was extended to equilibrium conditions of systems with deformable flow units (4). In the present paper it is shown that by introducing the *Kubát* theory of relaxation (5, 6) even the non-equilibrium states of systems undergoing structural change can be mathematically described. Throughout the paper the same notations are used as those of *Ree-Eyring*.

Equilibrium and non-equilibrium conditions

In some flow systems the structure depends on time and stress. One type of structural change is the entanglement—disentanglement transition, which describes the thixotropic behaviour. With increasing stress the system shifts toward disentanglement. Assuming C_e and C_d to be the mole fraction of

the entangled and disentangled flow units at time t, respectively, *Ree-Eyring* (4) gave the following expression for the net rate of transition entanglement→disentanglement.

$$-\frac{dC_e}{dt} = C_e\, k'_f \cdot e^{\mu c \dot{s}^2/kT} - C_d\, k'_b \cdot e^{-(1-\mu) c \dot{s}^2/kT} \quad [1]$$

where k'_f and k'_b are the rate constants for the forward and backward reaction along the reaction coordinate at zero stress, respectively
$\dot{s}$ = the rate of shear
k = the *Boltzmann* constant
T = the absolute temperature
μ = a fractional number. For an unsymmetrical barrier it will differ from $^1/_2$
c = a constant.

We replace for convenience the two exponential expressions by k_1 and k_2, respectively.

As

$$C_e + C_d = 1\,, \quad [2]$$

we get

$$-\frac{dC_e}{dt} = (k'_f\, k_1 + k'_b\, k_2)\left(C_e - \frac{k'_b\, k_2}{k'_f\, k_1 + k'_b\, k_2}\right). \quad [3]$$

Thus

$$C_{eE} = \frac{k'_b\, k_2}{k'_f\, k_1 + k'_b\, k_2} = \frac{1}{1 + K \cdot e^{c\dot{s}^2/kT}}\,, \quad [4]$$

where $K = \frac{k'_f}{k'_b}$; index "E" indicates equilibrium.

From this it follows that when the rate of shear varies from zero to infinity, C_{eE} will vary between $(1 + K)^{-1}$ and zero. The smaller K is, the more extensive is the possible structural change and vice versa. Thus K is a measure of the ultimate structural change. Further, it follows that already at the undisturbed state there is a certain disentanglement. c is a measure of the sensitivity of structural change with rate of shear.

Eq. [3] can be rewritten into

$$-\frac{d(C_e - C_{eE})}{dt} = (k'_f\, k_1 + k'_b\, k_2)\,(C_e - C_{eE})\,. \quad [5]$$

Emanating from eq. [1] and neglecting the backward term, *Hahn*, *Ree*, and *Eyring* [8] got fairly good agreement between experimental and theoretical data for the up- and down-curves of grease at constant shear acceleration. They did not, however, study the conditions at constant rate of shear.

On real flow systems the stress relaxation at constant rate of shear is Maxwellian, as shown in eq. 5, only at small stress deviations from the equilibrium. At larger deviations from the equilibrium the stress relaxation is well described by the empirical *Trouton-Rankine* relaxation formula (2, 7). Eq. [5] thus fails to describe the non-equilibrium conditions satisfactorily.

Kubát (5, 6) suggested that the micro processes are not independent of each other, as energetic coupling between the atomic groups in question occurs in groups of varying size. The total lapse may be apprehended as superposition of a series of linear processes possessing different time constants for the spontaneous transitions. *Kubát* obtained the following relationships

$$\dot{f} = b \cdot \left[\left(\frac{b}{f_0} + 1\right) \cdot e^{abt} - 1\right]^{-1} \quad [6a]$$

$$\dot{f} = b\,(e^{af} - 1) \quad [6b]$$

or after integration of eq. [6b]

$$e^{af} - 1 = (e^{af_0} - 1) \cdot e^{abt}\,, \quad [7]$$

where f = stress at time "t"
f_0 = stress at zero time
a and b are constants.

Within different intervals of the relaxation process different approximations can be done. For the initial stages, where abt is a small number, eq. [6a] approximates into the *Trouton-Rankine* relaxation formula. A further approximation of this is obtained from eq. [7] when $e^{af} \gg 1$ and abt a small number. It is also of the *Trouton-Rankine* type. When we are approaching the equilibrium, af becomes a small number and eq. [6b] approximates into the Maxwellian relaxation.

If b/f_0 can be neglected in comparison to unity, a combination of eqs. [6a] and [6b] gives an approximation covering the entire range.

Comparing the *Maxwell* approximation of eq. [6b] and eq. [5] considering dimensions and that $dC_e + dC_d = 0$, we find that

$-b$ corresponds to $(k'_f\, k_1 + k'_b\, k_2)$; a to unity and f to $C_e - C_{eE}$. A generalization of eq. [5] then takes the form

$$-\frac{d(C_e - C_{eE})}{dt} = (k'_f\, k_1 + k'_b\, k_2)\,(e^{C_e - C_{eE}} - 1)\,. \quad [8]$$

Analogously, we obtain

$$-\frac{d(C_{dE} - C_d)}{dt} = (k'_f\, k_1 + k'_b\, k_2)\,(e^{C_{dE} - C_d} - 1)\,, \quad [9]$$

where

$$C_{dE} = \frac{k'_f\, k_1}{k'_f\, k_1 + k'_b\, k_2} = \frac{K \cdot e^{c\dot{s}^2/kT}}{1 + K \cdot e^{c\dot{s}^2/kT}}\,. \quad [10]$$

Thus C_{dE} will vary between $\frac{K}{1+K}$ and unity when the rate of shear varies from zero to infinity.

If we now take into consideration the reverse transition disentanglement→entanglement or thixotropic build-up, in a similar way we get

$$-\frac{d(C_{eE}-C_e)}{dt} = (k'_f k_1 + k'_b k_2)\,(e^{C_{eE}-C_e}-1) \quad [11]$$

and

$$-\frac{d(C_d-C_{dE})}{dt} = (k'_f k_1 + k'_b k_2)\,(e^{C_d-C_{dE}}-1) \quad [12]$$

or just by changing the indices e and d in eqs. [8] and [9].

At many real thixotropic flow systems a very slight shearing motion can rotate the disentangled flow units, thus giving a more rapid transition toward entanglement than the Brownian rotation alone, while at a higher shearing stress the breakdown predominates. Such phenomena (rheopexy) have not been taken into consideration here.

The Ree-Eyring generalized flow formula

For a flow system containing several groups of flow units, each characterized by different relaxation times, β, the total shear stress "f" is given as follows (3)

$$f = \sum_{n=1}^{v} \frac{x_n}{\alpha_n} \cdot \operatorname{arsinh}(\beta_n \dot{s}), \quad [13]$$

where v = number of groups of flow units
x_n = the fractional area on a shear surface occupied by the nth group of units
α_n = ratio of shear volume to twice the average kinetic energy of the nth group of units (arsinh is the inverse sinh).

The group of flow units which at increasing stress first shows non-linearity is given $n = 1$, the next $n = 2$, and so on. If we are within an interval where i groups of flow units are non-linear and the others are approximately linear, eq. [13] changes into

$$f = \sum_{i+1}^{v} \frac{x_n \beta_n}{\alpha_n} \cdot \dot{s} + \sum_{n=1}^{i} \frac{x_n}{\alpha_n} \cdot \operatorname{arsinh}(\beta_n \dot{s}). \quad [14]$$

Introducing

$$x_n = N_s \cdot (C \cdot a)_n, \quad [15]$$

where N_s = number of disentangled flow units per unit area at completely disentangled state
a = the area occupied by one flow unit

we can combine the previous derived expressions with eqs. [13] and [14], thereby extending the *Ree-Eyring* generalized flow formula even to non-equilibrium conditions in both transition directions far from the equilibrium state. The extended flow formula is, however, rather complicated.

In case the structural change does not accompany volume change a is the same for all groups of flow units of the same kind.

When evaluating the parameters of practical problemes it might be necessary to use the approximations already outlined.

Conclusions

This paper has been concerned with the introduction of the *Kubát* theory of relaxation to the entanglement ⇌ disentanglement transition, thus bringing the theoretical aspects in a better correspondence with experimental observations.

In some cases a phase transition is brought about by the influence of stress. Connected delaying phenomena might be described by a similar treatment. *Kubát* found good agreement of his theory, applying it to stress relaxation or elastic after-action of a number of solids. He (6) states that his theory may be applied to any kind of after-action process.

Summary

It is stated that the *Ree-Eyring* treatment of the entanglement–disentanglement transition does not satisfactorily describe the non-equilibrium states. By introducing the *Kubát* theory of relaxation the *Ree-Eyring* flow theory can be extended to those states, in agreement with experimental observations.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die *Ree-Eyring*sche Behandlung der Verflechtungs-Entflechtungs-Umlagerung die Nicht-Gleichgewichtszustände nicht befriedigend beschreibt. Durch Einführung der *Kubát*schen Theorie der Relaxation wird die *Ree-Eyring*sche Fließtheorie in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen an solchen Zuständen erweitert.

References

1) *Green, H.*, Industrial rheology and rheological structures (New York 1949).
2) *Dahlgren, S-E.*, Acta polytechnica **1955**, No 171; Also Trans. Chalmers Univ. Technology, Gothenburg **1955**, No. 159.
3) *Ree, T.* and *H. Eyring*, J. Appl. Phys. **26**, 793–800 (1955).
4) *Ree, T.* and *H. Eyring*, The relaxation theory of transport phenomena, pp. 83–144 in Rheology. Theory and Applications. Vol. II. Edited by *F. R. Eirich* (New York 1958).
5) *Kubát, J.*, Kolloid-Z. **134**, 197–206 (1953).
6) *Kubát, J.*, Zum Mechanismus der elastischen Nachwirkung. Ark. Fysik **11**, 189–192, (1956).
7) *Trouton, F. T.* and *A. O. Rankine*, On the stretching and torsion of lead wire beyond the elastic limit. Phil. Mag. **8**, VI 538–556 (1904).
8) *Hahn, S. J., T. Ree* and *H. Eyring*, A theory of thixotropy and its application to grease. NLGI Spokesman **21**, June 1957, 12–20 (The National Lubricating Grease Institute).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 1.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan)

Beschleunigung der Sedimentation im helixförmigen Rohr

Von T. Katsurai und S. Kuwabara

(Eingegangen am 24. März 1959)

Aus der *Nakamura-Kuroda*schen Theorie über die Beschleunigung der Sedimentation im geneigten Rohr kann man wohl erwarten, daß die Sedimentation im helixförmigen Rohr ebenfalls beschleunigt wird (1, 2). Doch scheint es, daß Studien über diese Frage noch nicht ausgeführt wurden.

Das helixförmige Gefäß wurde aus einem Glasrohr von ca. 1 cm Durchmesser hergestellt. Der äußere Durchmesser der Helix betrug ca. 4 cm und die Höhe des Gefäßes ca. 40 cm. Zur Beobachtung der Sedimentation wurde menschliche Erythrozyten-Suspension in physiologischer NaCl-Lösung verwendet. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Suspension in einem vertikal gestellten geraden Glasrohr (S) sei als Eichmaß angenommen. Glasrohr und die Helix standen nebeneinander und waren mit Erythrozyten-Suspension bis zur selben Höhe gefüllt. Wir erhielten folgende Ergebnisse.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit im helixförmigen Rohr ist ca. 20mal größer als im einfachen geraden Rohr. Die Neigung des Helix übt keinen großen Einfluß über die Sedimentationsgeschwindigkeit aus, z. B. sind die Sedimentationsgeschwindigkeiten in den Helices von 45° und 70° Steigung praktisch gleich. Die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Helix ist außerdem größer als die in einem geraden Rohr von gleichem Durchmesser und gleicher Neigung.

Schrifttum

1) *Nakamura, H.* und *K. Kuroda*, Keijo J. Med. **8**, 256 (1937). [Keijo = Seoul, Korea].

2) *Inouye, K., T. Uchibori* und *T. Katsurai*, Kolloid-Z. **139**, 167 (1954) daselbst ältere Literatur.

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Bau- und Verkehrstechnischen Universität Budapest (Ungarn)

Messung der Viskosität von festem Paraffin

Von P. Szabó

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 7. November 1958)

In einer früheren Arbeit wurde über ein neues Kapillarviskosimeter berichtet, mit dessen Hilfe die Viskosität (η) der ungarländischen Bitumina zwischen 18°C und 105°C gemessen wurde. (Das Material wurde mit $p = 20$ at Druckunterschied durch die Kapillare hindurchgetrieben.) Nicht nur die Temperatur (τ), sondern auch die Druckunterschiedabhängigkeit von η wurde untersucht (1).

Das erwähnte Viskosimeter wurde später auch zur Bestimmung der Viskosität von kristallinem Tafelparaffin benutzt.

Das Versuchsmaterial wurde von zwei Tafeln genommen, bei denen die Erstarrung zwischen 54°C und 50°C vor sich geht. (Stoff A, Stoff B).

Die Bestimmung des η-Wertes geschah durch die Formel

$$\eta = \frac{\pi\, p r^4\, t\, \gamma}{8\, l\, Q} \qquad [1]$$

(r = Kapillarradius, l = Kapillarlänge, γ = das spezifische Gewicht des untersuchten Paraffins, Q = das Gewicht des während der Zeit t durchgedrückten Paraffins.)

Es scheint gewagt, die *Poiseuille*-Formel zur Auswertung anzuwenden. Wenn man schrittweise verfärbtes Paraffin durch eine Kapillare preßt, dann läßt sich an Schnitten am ausgepreßten Zylinder in guter Näherung parabelähnliche Geschwindigkeitsverteilung erkennen. Sicher sind Einlaufkorrekturen damit noch nicht ausgeschieden. Aber eine näherungsweise Auswertung auf Grund der Formel [1] scheint versuchsweise möglich.

Die Daten der benützten Kapillaren sind:

$l = 17{,}09$ mm bzw. 17,35 mm,
$2r = 0{,}925$ mm bzw. 1, 445 mm.

Der angewandte Druckunterschied betrug

$p = 101$ bzw. 140 und 150 kp/cm².

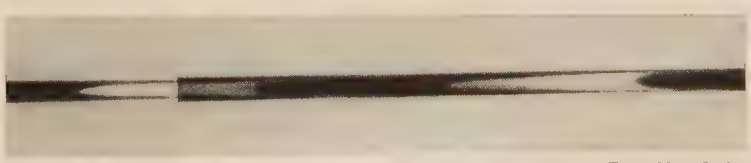


Abb. 1. Parabolisches Geschwindigkeitsprofil bei festem Paraffin beim Durchpressen durch eine Kapillare

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde bei 17,6°C Temperatur mit dem *Archimedes*schen Gesetz in Aceton durchgeführt. Der für das spezifische Gewicht so erhaltene Wert war: 0,8885 pond/cm³. Die zu den anderen Temperaturen gehörenden Wichtewerte wurden auf Grund der in der Literatur veröffentlichten dreidimensionalen Ausdehnungskoeffizienten (2) berechnet, wobei angenommen wurde, daß der für das höhere Temperaturintervall festgestellte Dehnungskoeffizient mit der Temperatur linear wächst.

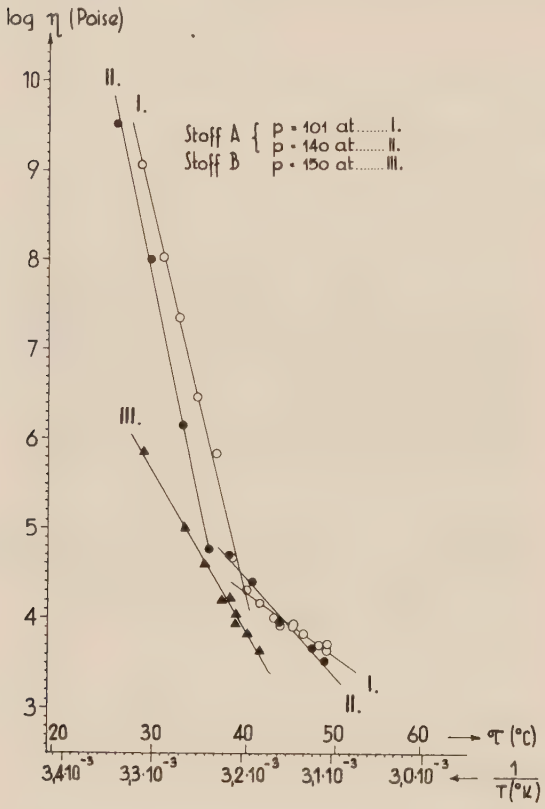


Abb. 2. Die Abhängigkeit von $\log \eta$ von $\frac{1}{T}$ bei konstantem Druckunterschied

Die Viskosität des Paraffins wurde im Temperaturintervall 26,4°C–48,6°C bestimmt. Daten und Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 als Beispiel und in Abb. 1 dargestellt.

Tabelle 1

Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Stoffes *A* bei konstantem Druckunterschied: $p = 140$ at.
Länge der benutzten Kapillare: $l = 17{,}35$ mm,
Durchmesser der benutzten Kapillare: $2r = 1{,}445$ mm.

Laufende Nummer	Temperatur τ = °C	Zeit t = sec	Gewicht Q = pond	Viskosität η = Poise
1.	26,0	371400	0,0750	$3{,}70 \cdot 10^9$
2.	29,5	183600	1,2187	$1{,}12 \cdot 10^8$
3.	32,8	2040	1,0179	$1{,}49 \cdot 10^6$
4.*	35,7	50,1	0,6059	$6{,}13 \cdot 10^4$
5.	37,9	30,0	0,4237	$5{,}24 \cdot 10^4$
6.	40,3	70,0	1,9063	$2{,}67 \cdot 10^4$
7.*	43,4	42,0	3,4571	$8{,}62 \cdot 10^3$
8.*	43,3	37,4	2,9195	$9{,}10 \cdot 10^3$
9.*	46,9	19,7	2,8690	$4{,}72 \cdot 10^3$
10.*	48,3	16,5	3,2875	$3{,}41 \cdot 10^3$

* = neue Füllung.

Herrn Prof. *Z. Gyulai* möchte ich für die Unterstützung der Arbeit aufs herzlichste danken.

Schrifttum

1) *Zemplén, J.* und *P. Szabó*, Kolloid-Z. **153**, 36 bis 38 (1957).
M. Zemplén Jolán és Szabó Piroska, Magyar Fizikai Folyóirat **5**, 325–341 (1957).
2) *Rodwell, G. F.*, Proc. Roy. Soc. **23**, 113 (1874).
Dewar, J., Proc. Roy. Soc. **70**, 244 (1902).
Piotrowski, W., Über Wärmeausdehnung von Paraffin und Paraffinlösungen. Z. phys. Chem. **93**, 602 (1919).
Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Band II. 1223 (Berlin 1923).
Zerbe, C., Mineralöle und verwandte Produkte. p. 385. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1952).

Patentbericht

Plastifikatoren, Weichmacher und Vulkanisationsbeschleuniger

Von Bruno Waeser (Elmshorn b. Hamburg)

(Eingegangen am 6. April 1959)

Im Anschluß an die vorveröffentlichten (1) Berichte über Inhibitoren und über Additive auf dem Mineralölgebiet ist der Wunsch aufgetaucht, eine ähnliche Zusammenstellung über das im Titel gekennzeichnete Gebiet zu haben. Es ist einerseits von nicht minder großer Bedeutung und andererseits spielen hierbei kolloidchemische Betrachtungen eine ebenso ausschlaggebende Rolle. Die für Kunststoffe und für Kautschuk vorliegende Buch- bzw. Veröffentlichungs-Literatur ist außergewöhnlich umfangreich, und das Gleiche gilt für die Patentbeiträge. Die einzelnen Patentschriften sind oftmals mit vielen Beispielen und Ansprüchen ausgestattet. Daher sind an dieser Stelle an Hand einer knappen Auswahl aus den wichtigsten letzten Jahren 750 beispielhafte Patente, vornehmlich DRP, DBP (DAS), DP, AP, EP, FP, Can. P., Schwed. P., Schweiz. P. und Oe. P. stichwortartig angezogen worden, die für die Arbeitsrichtungen typisch erscheinen. Obgleich die bereits in früheren Übersichten (1) berücksichtigten Inhibitoren, Stabilisatoren, Antioxydantien usw. hier ausscheiden, muß doch vorausgeschickt werden, daß die Einzelgebiete sehr häufige Übergänge ineinander aufweisen und daß Polymerisationshilfen o. dgl. später einmal gesondert besprochen werden sollen.

Eine wirklich straffe und schlüssige Systematik nach chemischen Gesichtspunkten hat sich leider nicht finden lassen, so daß die Einteilung zur Hauptsache nach Groß-Verwendungsgebieten geschieht und dem interessierten Leser die speziellere Wahl überlassen bleiben muß und ihm nicht erspart werden kann, sämtliche einschlägigen Abschnitte wegen der Fülle der Überschneidungen je für sich durchzusehen, wenn er etwas sucht. Zusammengehörige Gruppen sind jedoch möglichst gemeinsam behandelt, um das Bild wenigstens in etwa zu entwirren. Der Anordnung der Patente (prioritätsgleiche und inhaltlich sehr ähnliche sind meist ausgesondert) liegt im übrigen und ungefähr die Nummernfolge zu Grunde, wobei für die DBP mit Vorrang die Gruppen 39 b 7, 39 b 8, 39 b–4/01, 39 b–5/07, 39 b–22/04, 39 b–22/06 und 39 c–25/01 der amtlichen Einteilung berücksichtigt wurden. Gemeinsames Schlagwort bleibt für sämtliche Vorschläge, daß sie Verbindungen betreffen, die irgendwie in den normalen Funktionsablauf eingreifen.

A. Plastifikatoren und Weichmacher für Kunststoffe

1. Deutsche Patente

a) Die in diesem Teil zusammengefaßten Schutzrechte sind *vornehmlich allgemeiner* Art, einige auf einzelne Kunststoffgruppen abgestellte folgen im Teil *b*. Von *im wesentlichen unsubstituierten Estern* ist das DRP 756242/1939, das solche aus einbasischen aliphatischen Carbonsäuren mit 7–9 C betrifft, das DBP 850610/1941 über Ester von 1,4-Diolen mit aliphatischen Monocarbonsäuren und das DBP 855991/1950 zu nennen, in dem 1,1,3-Trimethylcyclohexanol-5-carbonsäureester als Weichmacher beansprucht werden. Das DBP 897013/1945 bezieht sich auf Veresterungsprodukte aus Carbon- oder Sulfonsäuren und aromatischen Oxyverbindungen. Nach DBP 912502/1944 (DP/DDR 2942/1944) werden Tetracarbonsäuren (aus oxydierten p-Dicyclohexanolen)ester- bzw. amidartig kondensiert. DAS 1003439/1954 stellt die Benutzung von wäßrigen Lösungen der Addukte aus ungesättigten Dicarbonsäuren und fetten Ölen unter Schutz.

Die im DP/DDR 982/1942 (Zusatz zu DRP 766642) empfohlenen Weichmacher sind Ester einbasischer Carbonsäuren und Alkohole mit höchstens 10 C.

Ätherdicarbonsäureester sind gemäß DBP 854506/1940 und Kohlensäurenonylphenylester gemäß DBP 857806/1943 besonders geeignet. Neutrale Phthalsäureester als Plastifikatoren bilden den Inhalt des DBP 844146/1950 und solche aus Phthalsäure mit synthetischen Alkoholen der CO-Hydrierung den des DBP 870999/1950. Die DBP 929993/1944, 931730/1940, 934500/1941 und 945660/1952 umfassen Ester aliphatischer Dicarbon- bzw. Polykohlensäuren sowie Adipinsäurecyclohexylester.

Im DBP/DDR 233/1943 wird die plastifizierende Wirkung von Adipinsäuredipropylenglykolester unterstrichen.

In der sehr langen Reihe *schwefelhaltiger Mittel* stehen Sulfonsäurederivate z. B. solche von Cycloalkylbenzolsulfonsäuren (DBP 810668/1949) oder Äthylhexanolester höherer Sulfonsäuren (DBP 848191/1943) oder Propansulfonsäurechloräthylester (DBP 852998/1943) oder kernsubstituierte Sulfonsäurearylester (DBP 860270/1944) oder gemischte Sulfonsäure-Phenol-Ester (DBP 872264/1943) oder p-Oxyphenylbutylsulfon (DBP 901347/1944) im Vordergrund. Thioacetale (z. B. Butyraldehyddibenzylmercaptal) sind nach DBP 834288/1949, Umsetzungsprodukte aus Kaliumxanthogenat, Glykolmonobutyläther und Decylchlorid nach DBP 838506/1948 bzw. Xylylen-bis-mercaptocarbonsäureester nach DBP 849244/1944 wohlgeeignet. Das DBP 852693/1944 beschreibt Weichmacher auf Grundlage von Alkyliden-bis-thioglykolsäureester, das DBP 878276/1951 solche aus Alkylbenzolsulfodiäthylamid und das DBP 881793/1943 solche aus Umsetzungsprodukten von Sulfohalogeniden mit Alkoholen und Oxyverbindungen. DBP 840692/1942 und 893501/1951 beziehen sich auf Thioäthermono- bzw. -dicarbonsäuren mit ihren Salzen. Die DBP 891391 und 897102/1943 erstrecken sich auf Phenylmercaptopropionsäuremethylester. DBP 919014/1944 beansprucht schwefelsubstituierte Glykoldiester.

Das DBP 872040/1951 hat die Herstellung geeigneter *Phosphorsäureester* durch Oxydation von Phosphorigsäureestern mit SO_3 zum Gegenstand (die Reaktion kann auch in insektizider Beziehung interessant sein).

Daß die sonst als Plastifikatoren meist gut wirksamen *stickstoffhaltigen Verbindungen* auch stören können, dafür ist das DRP 767326/1939 ein Beispiel, das bei einigen Emulsionspolymerisationen die Anwesenheit symmetrischer Hydrazin-Derivate vorschreibt. Empfohlen werden im DBP 817955/1949 u. a. Dimethylcyclohexylaminsalze der p-tert.-Butylphenoxybuttersäure, im DBP 835809/1950 Polyaddukte aus Cyanacetylhexamethylendiamin und Dicrotonsäureglykolester (vgl. a. DBP 903863/1951), im DBP 860864/1950 Ester des N-Oxäthylphthalimidins, im DBP 862501/1942 Cyanhydrin und im DBP 865196/1941 Cyclohexylamide oder N-Methylanilide von Fettsäuren. DBP 879464/1944 bezieht sich auf Phenylmethylcarboaminsäurephenoxyäthylester, DBP 854702/1942 auf Oxydationsprodukte von Fettalkoholen und HNO_3, DBP 889071/1942 auf ein Hexamethylendiamid von Fettsäuren mit 4–6 C und endlich DBP 892678/1950 auf Umsetzungsprodukte von Kolophonium mit Nitrilen. Vom DBP 897012/1938 werden Amidderivate cyclischer oder acyclischer Carbonsäuren, vom DBP 904106/1941 Aldoxime von Acet- oder Benzaldehyd und vom DBP 920965/1952 Äther von Tetramethylolglyoxaldiurein angeführt.

Gemäß DP/DDR 278/1941 sind Amide synthetischer Fettsäuregemische, gemäß DP/DDR 816/1939 Reaktionsprodukte von Diacylamino- mit Oxo-Verbindungen und gemäß DP/DDR 4748/1944 (DBP 897157) gewisse Nitro- bzw. Nitrosoverbindungen sowie Dicyclohexylcyanamid gute Weichmacher.

Unter den *chlorierten* (*halogenierten*) *Wirkungsstoffen* sind neben chlorierten Kautschuk-Schwelölen nach DBP 883637/1951 Chlorierungsprodukte 2- oder mehrkernig perhydrierter aromatischer Stoffe (DBP 889070/1944) sowie chlorierte cyclische Acetale gemäß DBP 899803/1944 bzw. 926326/1944 zu nennen. Im DBP 913821/1944 werden Chlordekahydronaphthalinsulfonsäurebutylamid, im DBP 953657/1953 schwerflüchtige Ester der p-Chlor-γ-phenylbuttersäure, im DBP 957786/1942 Chlorbutanolester von Propyläther-dicarbonsäure, in DAS 1004373/1952 Dimethyltetrachlorphthalat und in DAS 1045089/1956 Chlorierungsprodukte hochpolymerer, aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit 20–60% Cl beansprucht.

Das DP/DDR 32/1949 bezieht sich auf Trichloroxybuttersäure. Chlorierte, 2- oder mehrkernige, perhydrierte Naphthen- oder Terpenkohlenwasserstoffe o. dgl. sind nach DP/DDR 931/1944 und 981/1944 sehr wirksame Weichmacher.

Tetrahydrofurylderivate (Ester, Adipate usw.) werden von den DBP 879463/1944 bzw. 939838/1943 und dem DP/DDR 277/1943 in Vorschlag gebracht.

Von *sonstigen Substanzen* werden z. B. Kondensate ungesättigter Aldehydaddukte (DBP 838955/1950), Diphenylcarbanol (DBP 862503/1944), Phenyldioxan

(DBP 870271/1943), Dimethyllebenzole (DBP 875567/1943), oxydierte und katalytisch hydrierte Dekahydronaphthaline (DBP 883640/1943), Hexandiolmonocyclohexyläther (DBP 912396/1943) und Glycerinisohexyläther (DBP 918232/1940) als Weichmacher benannt. Auch Abfälle oder Rückstände der Destillation von Hexahydrobenzylalkohol (DBP 875720/1943) und der Oxydation von Paraffinen (DBP 878850/1941) oder von Dekahydronaphthalin (DBP 879915/1944) sind recht geeignet.

DP/DDR 310/1943 erstreckt sich auf Verwendung von Dimethylolcyclohexan, das DP/DDR 2836/1943 auf Dekahydronaphthalinabkömmlinge und das DP/DDR 1692/1943 u. a. auf Dimethylolbenzol.

b) Unter den in den betreffenden Patentschriften *speziell angeführten Kunststoffen* steht besonders bei den deutschen Schutzrechten die Gruppe der *Polyvinyle* (*PVA*, *PVC*) an erster Stelle. Als Gelier-, Plastifizier- und Weichmachungsmittel werden im DBP 847806/1949 Cyanderivate von Butadienen, in den DBP 854090, 862509/1950 sauerstoffhaltige Öle, Fette oder Wachse, im DBP 866486/1938 (DRP 715846, 723116) Schwefelverbindungen von Alkoholen oder Phenolen, im DBP 868347/1948 geschwefelte Kohlenwasserstoffextrakte und im DBP 877829/1943 Diäthylenglykolmonobutyläther aufgezählt. Vom DBP 889978/1943 werden Naphthensäureester, vom DBP 890268/1941 höhere Nitroparaffinalkohole, vom DBP 903631/1940 Butansulfonyloctylamide und vom DBP 912397/1951 Isovaleriansäuretriglykolester vorgeschlagen. Gemäß DBP 912504/1951 kommen Abkömmlinge polymerisierter N-Vinylverbindungen von Imidazolen und gemäß DBP 927767/1943 gemischte Kohlensäureester aus sekundären, aliphatischen Alkoholen und Hydroxylverbindungen in Betracht.

Das DP/DDR 481/1941 stellt Polykohlensäureester von Alkoholen mit wenigstens 5 C-Atomen im Molekül und das DP/DDR 1405/1943 Diheptylcarbinol-3-kresolcarbonat unter Schutz.

Gegenstände aus *Polyvinylalkohol* sollen in einer 20- bis 40prozentigen Lösung von Ca- oder Sr-Salzen gebadet werden (DBP 865200/1945). Die DBP auf dem Gebiete des *Polyvinylchlorids* (*PVC*) sind gleich den AP derart zahlreich, daß hier ein tabellarischer Überblick genügen muß.

DBP-Nummer Jahr	Inhalt/Stichwort
839560/1948	Acetylrizinolsäure-Triäthylenglykolester
844004/1944	Anisolsulfonsäurephenylester
835446/1951	Phthalsäureester oder Trikresylphosphat und Kondensate aus S mit C_6H_6
859523/1943, 869268/1944	Phosphorsäuretriäthylhexylester
862505/1948	SO_2-Extrakte aus Mineralölen
863408/1941	Hydriertes Methylabietat und Rizinolsäurederivate
865310/1944	Aminobuttersäureester
868969/1943	Dichlormaleinsäureester
869694/1948	Dibutylphthalat, SO_2-Kohlenwasserstoff-Extrakte
869696/1949	Pentaerythrite
877142/1945	(DRP 715846) Sulfonester
879991/1945	Kohlensäureester
887266/1944	Alkylbutylphosphate o. dgl. und Derivate davon
887504/1943	Thioäther
888765/1944	Benzylacetophenon
897157/1944	N-Nitrosodiphenylamin
901348/1943	Chlorhaltige Capron- bzw. Caprylsäure o. dgl.
902313/1944	Phenoxyacetophenon o. dgl.
902553/1941	Butandiol, Vorlauffettsäure
904245/1941	Methylchlorstearat, Trikresylphosphat
910591/1943	Hexahydrobenzoesäureester
913585/1940	Thiodiglykol-Carbonsäurediester
915984/1951	Phenylchlorpropanphosphinsäureester
925977/1951	Anthrazenölextrakte
941693/1950	Phosphorsäureester
948640/1950	Dioctylphthalat
966420/1938	Fettsäure-Phenol-Ester
966668/1949	Ester aliphat. Dithiodicarbonsäuren mit chlorierten Alkoholen
DAS 1017364/1954	Glycerintriacetat
DAS 1040234/1955	Diäthylamidoalkylsuccinat

Im DP/DDR 1974/1938 werden neutrale Polycarbonsäureoxyalkylester als PVC-Weichmacher empfohlen.

Die meisten der in obiger Tabelle aufgenommenen Mittel können auch zum Plastifizieren von *Cellulose-Kunststoffen* dienen. Für Acetyl- bzw. Nitrocellulose werden weiter Alkylbenzolsulfamide (DBP 826973/1950), Glycerinacetylglykolsäureester (DBP 864093/1951), chlorierte Pentaerythritderivate (DBP 879104/1944), Alkylchromanone (DBP 879311/1943), Ester aus Carbonsäuren mit Hexahydrobenzylaklohol (DBP 885309/1942), Phthalsäuredimethyl-Nonyalkohol-Ester (DBP 895975/1943) bzw. Diäthylidenpentaerythrit (DBP 908795/1943) in Vorschlag gebracht.

Das DP/DDR 2834/1943 bezieht sich auf Dipentaerythrittetraacetat, das DP/DDR 2918/1950 auf Alkoholester aliphatischer Säuren (einschl. Naphthensäuren) und das DP/DDR 4260/1943 auf veresterte Tetrahydrofurfurylalkylpolyäther.

In den nachverzeichneten Patenten steht die Weichmachung von *Polyamiden* im Vordergrund. Ihr dienen gemäß DRP 766183/1946 Phenyläther der Salicylsäure, gemäß DBP 831248/1943 Kondensate aus Sulfamid, Formaldehyd und Aminen (unterhalb 40° C), gemäß DBP 862502/1942 Lösungen von Alkoholen, gemäß DBP 865057/1941 Oxyurethan und gemäß DBP 868346/1943 Adipinsäurepropylenglykolester. Das DBP 871643/1944 beansprucht Derivate von Hydronaphtholen. Das DBP 895376/1941 oxalkylierte Sulfamide und das DBP 896263/1940 Phosphorsäureester mehrwertiger Phenole. Das DBP 896264/1942 stellt verätherte aromatische Polyoxyverbindungen, das DBP 905884/1942 Ester verzweigter Fettalkohole und das DBP 945659/1952 Oxycarbonsäure-Alkylenoxyd-Kondensate unter Schutz. Nach DBP 905884, 908917/1943 sind einige m-Kresolpräparate gerade für Polyamide unzweckmäßig.

Im DP/DDR 1410/1943 ist die Rede von Tetrahydrobetanaphthol.

Polystyrole können mittels Phenanthren-Isoamylnaphthalin-Propylnaphthalin-Gemischen (DBP 923332/1938) oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäureestern (DBP 925253/1950) oder Orthokieselsäureestern (DBP 963472/1954) weichgemacht werden. Für *Acrylpolymere* sind Aminoacetonitrile (DBP 850226/1948) und Erythrit, Mannit usw. (DBP 894162/1944) geeignet, während für *Polyurethane* nach DBP 863128/1943 Tetrahydronaphthole bzw. nach DAS 1048020/1955 Dibutylnaphthalinsulfosaures Na usw. in Frage kommt. *Polyesterharze* werden durch hochsiedendes Anthrazenöl o. dgl. weichgemacht (DBP 855911/1944), während für *fluorierte* (*chlorierte*) *Kunststoffpolymere* Cyclopentankohlenwasserstoffe (DBP 928793/1952), Methylpyridin-Dimethylchinolin-Ansätze (DBP 929931/1952), Cyclohexanderivate (DBP 929932/1952), ver-

schiedene Äther (DBP 929994/1952), Amine (DBP 933657/1952) sowie Terpene oder Kampher (DBP 935092, 935330/1952) in Vorschlag gebracht werden. Nach DAS 1017365/1953 wirken fettartige Chlor-Fluor-Derivate und nach DAS 1020180/1953 Ester von Fluorcarbonsäuren günstig.

Hingewiesen sei hinsichtlich der *Aminoplaste* ferner auf DP/DDR 561/1940 über Verwendung von Glycerinisohexyläther und DP/DDR 560/1938 über Äthylenglykolmonododecyläther. *Phenoplaste* werden gemäß DBP 874835/1950 durch Derivate von doppelt ungesättigten Diacetalen elastischer und Massen aus alkylierten oder aralkylierten *Ligninen* umgekehrt durch Schwefel bzw. solchen übertragende Mittel gehärtet (DBP 854092/1950).

2. USA-Patente (AP)

a) Allgemeine Vorschläge. Das AP 2511578/1946 arbeitet mit Plastifikatoren aus Addukten von Anthracen und ungesättigten Carbonsäuren, das AP 2518017/1946 mit Chlorvinylcyclohexanen, das AP 2534255/1947 mit Oxycarbonsäurepolyestern, das AP 2554259/1948 mit peroxydierten Propylenpolymerisaten und das AP 2555595/1948 mit Derivaten von 1,3-Hexadienen.

AP 2557805/1949 benannt Dialkylvinylphosphat, AP 2575558/1948 Trikresylphosphat neben Dibutylphthalat, AP 2596140–1/1950 Phosphorsäurediphenylmonoalkylester, AP 2597938/1951 Tetraalkyldiaminophosphoraldehyde, AP 2616918/1949 Dibutylphosphonpentanone, AP 2632018/1948 Alkylchlorbenzolphosphonate und AP 2636048/1949 Trialkylphosphorsäureester. Das AP 2561193/1949 setzt sich für Camphol bzw. Fencholsäureester ein. Die AP 2569406–7/1950 beschreiben Trialkoxyester von Dicarboxyäthyloctadecen- bzw. Dodedentricarbonsäure. Im AP 2571883/1948 werden Hochpolymerisate aus 2-Methylen-1,3-propylendichlorid als besonders wärmebeständige Weichmacher bezeichnet. Sulfitester von 1,2-Epoxyden und Thionylhalogeniden verhalten sich gemäß AP 2576138/1947 günstig. Substituierte Chloroctylacetessigsäureäthylester werden im AP 2577422/1949, Dioctylphthalate im AP 2579572/1950 und Glyceryldilactattriacetate im AP 2584998/1948 empfohlen.

Die im AP 2585409/1949 beanspruchten Weichmacher enthalten Äthylmethylpimelinsäureester, während die des AP 2599249/1950 aus Äthylen-Butylen-Mischpolymerisaten mit Dimercaptanen, die des AP 2625534/1950 aus mit Mercaptanen kondensierten aromatischen Oxyaldehyden und die des AP 2628249/1951 aus Sebacinsäure- oder Phthalsäuredibutylester bestehen. Verschiedene Derivate aus dem Bereich der Phthalsäure schlagen die AP 2632021/1951, 2671769/1953 und 2672456/1941 vor. Das AP 2647097/1951 stellt die Erdölextrakte mit flüssigem SO_2 unter Schutz.

b) Einzelne Kunststoffgruppen. Die zahlreichen Patente, die sich auf Weichmacher für *Polyvinyle (PVC, PV-Alkohol, PV-Acetat, PV-Formal usw.)* beziehen, sind hierunter tabellarisch zusammengefaßt:

AP-Nummer/Jahr	Inhalt/Stichwort
2524368/1947	Äther von Alkylolarylsulfonamiden
2533250/1958	Diester aus 1,5-Pentandiol/Kerosinsäuren
2538254/1947	Phenylalkylketone/Dioctylphthalate
2541667/1947	Chlorphthalsäureester
2548433/1949	Cyclohexylamin
2555062/1948	Polypentamethylenadipinat
2556721/1945	Chlorsubstituiertes Dibenzyl
2558177/1946	Kernchlorierte Aralkyldiarylalkane
2559146/1948	Chlorphenoxyessigsäureester
2559177/1950	Epoxydester höherer Fettsäuren
2561314–5/1947	Alkylphthalylalkylglykolate
2564835/1949	Hydrierte Furfurylalkoholderivate
2565888/1946	Diglykolsäureester
2566205/1945	Subst. Diäthylenglykolbenzoate
2567978/1947	Dibutylphthalat/Trikresylphosphat usw.
2569404/1950	Octadecansäureester
2569405/1950	Dodecantricarbonsäureester
2573701/1948	Polyäthylenglykolcarbonsäureester
2575444/1946	Äthylenglykoläther
2577635/1949	Pentabutyltripolyphosphat
2578246/1948	Pentadiolbisfurylcarbonsäureester
2578684/1948	Acyloxycarbonsäureglykolester
2578688/1948	Trimethyltricaprylat
2580290/1943	SO_2-Mineralölextrakte
2581005–6/1950	Tribenzyldicarboxyäthylölsäureester
2585222/1949	Dioctylphthalat
2585448/1948	Diäthylenglykoldibenzoate
2585750/1950	Polyäthylenglykolbisnitrophenyläther
2588512/1950	Chlorphthalsäureester
2591518/1949	Cyanäthylsulfonamid
2594488/1949	Diäthylhexylsuccinat
2595310/1950	Trikresylphosphat/Ba-Ricinoleat
2598676/1950	Triäthylaconitat
2603615/1949, 2603619/1950	Subst. Dithiophenoxyacetat
2606167, 2606170–171/1949	Pentandiolderivate
2607798–9/1949	Phthalsäurebenzylester
2610164–5/1949	Aromatische Ester sulfonierter Alkane
2611756/1950	Diäthylenglykolbernsteinsäurepolyester
2612489/1951	Diphenylester der Caprinsäure usw.
2615858/1950	Dioctylphthalat/Edeleanu-Extrakt
2615859/1947	Chloralkylchlorbenzole
2615914/1949	Reakt.-Prod. aus Milchsäure und Chlorameisensäureester
2616865/1949	Tetrahydrofurfurylalkoholderivate
2617778/1949	Subst. Mercaptoäzhylbenzoat
2617820/1950	Phthalsäurebenzylalkylester
2618622/1950	Acetylricinolsäureglyzerinester
2624752/1949	Ester von tert. substit. arimat. Carbonsäuren
2624753/1948	Butoxypentylester
2625527/1949	Dioxanolphthalat
2631933/1950	Phthalsäuredialkylester u. subst. Laurate
2634248/1949	Biphenyldicarbonsäureester
2636871–2/1950	Dioctylphthalat u. subst. Hexoate
2637714/1951	Glykolpalmitinsäureester
2642407/1949	Ester aus Crack-Petrolkohlenwasserstoffen
2642455/1949	Aus Carbonsäureanhydriden nach *Friedel-Crafts* gewonnene Carbonsäure die mit Alkoholen (4–12 C) verestert werden
2642457/1950	Carboxydihydrozimtsäuredialkylester
2644819/1950	Alkylsulfonylmorpholin
2647098–9/1951	Lineare Polyester von Alkylendicarbonsäuren
2647096/1951	Montanharze aus Kohlen
2647877/1952	Benzothiazylmercaptoessigsäure
2648652/1951	Neutrale Chlorhexanol-Carbonsäure-Ester
2653948/1950	Addukt aus Diäthyldilinoleat u. Dimethylfumarat
2654719/1947	Kohlenwasserstoffölfraktion u. Al-Stearate

AP-Nummer/Jahr	Inhalt/Stichwort
2654723/1950	Ketosäureglykolester
2656333/1950	Mischpolymere aus Diolefinen und ungesättigten Ketonen
2658047/1952	Subst. Mercaptoäthioxypropionitrile
2661367/1951	Subst. Phthalsäurebutylester
2664410/1951	Teilhydr. Phenylderivate und Oxäthylester
2667504/1951	Benzylpropan-tricarbonsäureester
2668800/1951	Subst. Phosphonolinoleat
2687429/1951	Butan-Tetracarbonsäureester
2689865/1951	Subst. Bernsteinsäurenonylester.

Um *Cellulosederivate* bzw. verwandte Kunststoffe weichzumachen, bedient sich das AP 2541004/1948 substituierter Äther von Methyliden-di-p-phenol, das AP 2545174/1947 einiger Kondensate von Arylsulfonamidäthern mit Formaldehyd, das AP 2558047/1947 des Diallylphthalats oder -adipinats mit 0,1–5% Phenol oder Hydrochinon und das AP 2675268/1947 der Diester des 1,4-Butandiols mit niedrigen Fettsäuren. Im AP 2603616/1948 werden Tetrabenzylthiodibernsteinsäureester und im AP 2609304/1948 Trichloralkyldioxolane beansprucht. AP 2613157/1950 bezieht sich auf Erhitzungsprodukte aus Phthalsäureanhydrid und Glykolbenzyläthan, AP 2617737/1949 auf Triäthyl- sowie Triaryl-Phosphorsäureester, AP 2648664/1951 auf Trimethyloxäthyldihydrooxazin und AP 2692207/1950 auf Sulfonyl-bis-alkylacetate.

Polyamide sollen z. B. durch substituierte Oxyphenylpropane und Diphenylguanidin (AP 2597855/1949), *Polystyrole* durch Dilauryldipropylammoniumbromid (AP 2579375/1950) und *Polyacrylate* durch Triäthylentetramin (AP 2579492/1949) weichgemacht werden. In *Aminoplasten* sind nach AP 2560319/1945 Phthalsäureanhydrid-Mischungen bzw. nach AP 2571240/1947 Pentaerythrite, in *Siliconharzen* Diphenyldecaboran oder Borwasserstoffe (AP 2558560–61/1950) oder Butylperacetat (AP 2572227/1949) oder Äthylenglykoldoppelverbindungen (AP 2628215/1949) bzw. in *Polysulfonharzen* Lithiumnitrat usw. (AP 2543842/1948) wirksam.

3. Englische Patente (EP)

a) Allgemeine Vorschläge. Sie betreffen wiederum die Verwendung von Dibutylphthalat, Diallylsebacat, Benzylbenzoat bzw. Tributylphosphat (EP 638416/1946) von Diphensäuredibutylester (EP 641832/1948), von Phthalsäureanhydridderivaten (EP 670507/1949), von Diestern der phosphorigen Säure (EP 695782/1949), von Butandiolsebacinsäurepolyestern (EP 701257/1950) von Polymerfettsäureestern (EP 703289/1951), von Polymeren aus ungesättigten Carbonsäureestern und halogenierten Olefinen (EP 703287, 703290–91/1951, 703293/1951, 708252/1950).

b) Einzelne Kunststoffgruppen. Besonders hervorgehoben werden wiederum die Weichmacher für *Polyvinylharze* bzw. vor allem für *PVC*:

EP-Nummer/Jahr	Inhalt/Stichwort
638567/1949	Cyclohexandicarbonsäureester
645712/1947	Edeleanu-Extract, Pb-Silicat, Äthylpalmitat
656471/1948	Alkylphosphorsäureester
656510/1948–661380/1948	Monoalkyldiarylphosphate
661367/1947	Derivate von Estern mehrbasischer Säuren
661588/1949	Chlornaphthaline
662656/1949	Sulfonylalkoholderivate
662530/1949	Polymerisate aus Vinylacetat, Aceton, Äthylen
666735/1949	Xylolsulfonsäureoxäthylamid
669049/1948	Chlornaphthylmethan
673405/1950	Subst. Butandiolchlorkohlensäureester
675278/1949	Cyansorbinisobutylester
675581/1949	Trimethylpenthylphthalat
677080/1948	Hexylbenzoldiäthylsulfonamid
677369/1940	Propylenglykoladipinsäureester
682319/1949	Polymethylensulfonderivate
688344/1951	Tricarbonsäureester
691628/1951	Substit. tert. Butoxysilanderivate
694253/1951	Diäthylhexylphthalat
703253/1950	Emulsionspolymerisierte Olefine
713355/1951	Fettsäureglykolester
713552/1951	Substit. Phenylphosphate.

Polytetrafluoräthylene lassen sich gemäß EP 664546/1945 durch fluorierte Kohlenwasserstofföle und Aminoplaste gemäß EP 692452/1951 mit Hilfe von sauren H_2SO_4-Estern des Monobenzylglycerinäthers plastifizieren.

4. Französische Patente (FP)

a) Allgemeine Vorschläge. Empfohlen werden im FP 981261/1943 Chlornaphthaline, im FP 992707/1944 Terpenabkömmlinge, im FP 992709/1944 substituierte Dithioglykolsäurebutylester, im FP 1002591/1949 Umesterungsprodukte von Phosphorigsäurediestern und im FP 1055453 bzw. 1055454, beide 1952, hydrierte Diester von Dicarbonsäuren mit 4–10 C.

b) Einzelne Kunststoffgruppen. Hinsichtlich der Weichmachung von *Polyvinylharzen (PVC, PV-Acetat o. dgl.)* liegen u. a. vor:

FP-Nummer/Jahr	Inhalt/Stichwort
985500, 985906, 987437, sämtlich 1943,	
988598/1944	Kampher
988748/1949	Phosphonsäurediester
993030/1944	Phenylvinylchloride
994783/1945	Holzteeröle
994827/1945	Phthalimide
995557/1945	Harzöle, Abietien o. dgl.
1007084/1948	Iminoessigsäureester
1007735/1948	Schieferöle
1011173/1948	Neutrale CO_2- oder SO_2-Ester
1011369/1949	Dialkylcamphorate
1012226/1949	Fumarsäureester (6–12 C)
1028455/1950	Umsetzungsprod. von Chlorparaffinen
1032502/1951	Butylenglykolfettsäureester
1035327/1951	Butandiolsebacinsäurepolyester
1039518/1951	Hexachlorcyclohexan
1046372/1951	Substit Naphthylmethyläther
1055755/1949	Diäthylhexylphthalat
1060166/1952	Glycerintriheptanoat
1062352/1952	Dioctylphthalat
1065664, 1065579, beide 1952	Substit. Dialkylphthalate

Das FP 995568/1945 bezieht sich auf Benutzung von Kampher für *Cellulosederivate*, während das FP 1005845/1947 die von Phenoloxalkyläther für *Polyamide* und das FP 1014808/1950 die von Hexamethylentetraminsalzen substituierter Phosphorsäuren für *Aminoplaste* betrifft. *Polystyrole* werden durch hydriertes Kolophoniumöl (FP 987990/1943) oder mittels Hexachlorbenzolisomeren plastifiziert. Organische Sulfonamide sind gemäß FP 1060867–8/1952 für *Olefin-SO_2-Harze* zweckmäßig.

5. Verschiedene Patente

Im Oe. P 169347/1949 werden zum Weichmachen von Kunststoffen einschl. Nitrocellulose Fraktionen von Anthrazenöl und im Oe. P 170285/1950 Lactate für Aminoplaste vorgeschlagen. Aus Benzol mit Hilfe von $AlCl_3$ und Schwefel erzielte Kondensate sind nach Oe. P 170286, 172949/1950 wirksam, während speziell für PVC substituierte Chloramyläther (Oe. P 174207/1951) benannt werden. Auch Methylphenoläther (Oe. P 178627/1950) oder Methylolphenoläther-Derivate (Oe. P 178092/1950) kommen in Frage.

Das Schweiz. P 274531/1949 beansprucht zum Weichmachen von Celluloseestern Trimethylhexanolester der Benzoesäure bzw. das Schweiz. P 288734/1950 allgemein N,N'-Dimethylacetamid. In Verbindung mit PVC werden im Schweiz. P 279283/1948 substituierte Butoxybernsteinsäureester bzw. im Schweiz. P 294028/1951 Dialkylphosphate erwähnt.

Die Schwed. P 129967/1948 (128425) stellen die Verwendung von Dibutylphthalat für PV-Harze unter Schutz.

B. Plastifikatoren und Vulkanisationsbeschleuniger für Kautschuke (natürliche und synthetische)

1. Deutsche Patente

a) Plastifikatoren. Es wird im voraus betont, daß Überschneidungen zwischen den Abschnitten B 1a und B 1b sowie allgemein mit den Referaten A wegen des oft breiten Inhalts der Patentschriften sehr häufig sind. – Als Weichmacher wirken arylsubstituierte Thiophenole nach DRP 755858/1937, Quellungsmittel und Phosphatide nach DRP 759864/1937, mit H_2O_2 vorbehandelte Kautschukmilch nach DBP 818572/1949, Substanzen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen (—OH, —COOH, —NH_2) nach DBP 818575/1949, Arylthioharnstoffe nach DBP 828912/1949 und pentasubstituierte Thiophenole nach DBP 839717/1949. Im DBP 841356/1949 (vgl. 873744, 897007/1951) werden allgemein solche organische Substanzen unter Schutz gestellt, deren reaktionsfähige Gruppen sich mit aktivem Wasserstoff oder mit durch Alkali ersetzbarem Wasserstoff umzusetzen vermögen. Gemäß DBP 843752/1949 sollen Selektivextrakte von Mineralölen in ihrer Wirksamkeit noch dadurch verstärkt werden, daß vorher (bei 30–40°C) Schwefelsäuremonohydrat und Aktivbleicherde zur Einwirkung kommen. DBP 845565/1949 schlägt substituierte Butadienharze zum Elastischmachen vor. Günstig wirken hochsiedende Rückstandöle von paraffinischen Erdölen (DBP 851842/1948), Dithiobenzanilide (DBP 851843/1953), gekrackte Kohlenwasserstofföle von Sp. 250–380°C (DBP 877828/1951), Gemische aus Schwermetallmercaptiden, Dithiocarbamaten und Xanthogenaten (DBP 878707/1950), Phthal- oder Benzoesäure und aromatische Petrolderivate (DBP 879306/1951), organische Peroxyde (DBP 883804/1951) oder Thioharnstoff oder Imidazolthionderivate in Gegenwart von Sauerstoff (DBP 884692/1951) sowie aromatische Mercaptane mit geringen Gehalten z. B. an Ameisen- bzw. Essigsäure (DBP 885155/1951). Das DBP 892239/1942 will mit hochmolekularen SO_2-Auszügen aus Torf- oder Schieferteeren, das DBP 894768/1942 mit Emulsionen chlorierter Paraffine und das DBP 895373/1943 (886453) mit Estern chlorhaltiger Oxydationsprodukte von Paraffinen arbeiten. Im DBP 899412/1939 wird der Zusatz von solchen Kohlenwasserstoffen unter Schutz gestellt, die zur Harzbildung neigen, während DBP 927766/1936 höhere, alkylsubstituierte perhydrierte Alkohole, DBP 931499/1952 aromatische Polyoxyverbindungen, DBP 932201/1952 Selektivextrakte von Erdölraffinaten (vgl. DBP 862671/1948), DBP 932985/1942 mindest teilweise ungesättigte, in H_2SO_4 lösliche Kohlenwasserstofföle, DBP 935157/1942 Erdölraffinate mit H_2SO_4-Abfallsäuren und DAS 1012454/1955 Hexantriol empfiehlt.

Ansätzen aus Pentaerythrit, Adipinsäure und Vorlauffettsäuren der Paraffinoxydation wird im DP/DDR 400/1942 gute Wirksamkeit nachgerühmt.

Unter den ganz besonders auf Verwendung für Butadien-Styrol-Mischpolymerisate bzw. für sonstige synthetische Kautschuke abgestellten Weichmachern sind alkylierte, aromatische Kohlenwasserstoffe (DBP 817956/1948), substituierte Glykoldibenzyläther (DBP 817957/1949), Amide oder Salze der Kohlensäure o. dgl. (DBP 840153/1949), oxydierte aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe (DBP 886453/1943), niedrigviskose Natriumbutadienpolymere (DBP 893121/1937), Dibenzothiazyldisulfide oder Mercaptobenzothiazole (DBP 896556/1940), Naphthensäuren (DBP 898960/1940) sowie chlorierte, aliphatische, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe mit Schmelzpunkten oderhalb 85°C (DBP 906994/1948 vgl. a. DBP 920032/1941) zu nennen. Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und aromatischen Verbindungen ohne (OH) oder (NH_2) sind gemäß DBP 922670/1932 besonders geeignet, während nach DBP 927232/1941 oder nach DP/DDR 272/1941 bei Chlorkautschuk vor allem höhermolekulare Nitroparaffinderivate in Betracht kommen. Der Elastizitätssteigerung von synthetischem Kautschuk dienen ferner Dibutylthiodiglykolsäureester (DBP 960675/1940), aromatische Dinitrosoverbindungen (DAS 1006611/1952) oder Dimethylolphenole (DAS 1010729/1952).

DP/DDR 16/1949 bezieht sich auf Veresterungsprodukte aus 2- oder mehrbasischen Carbonsäuren und 2wertigen Alkoholen mit Äther (Thioäther)-Brücken.

b) Vulkanisationsbeschleuniger. Im DBP 839557/1948 werden Gemische aus ammoniakabgebenden NH_4-Salzen mit kryptokristalliner Tonerde, im DBP 841357/1950 SeO_2 oder H_2SeO_3 in Alkohol, im DBP 842404/1950 Ansätze aus Cxclohexylbenzylthiazylsulfonamiden o. dgl. und im DBP 852904/1950 kombinierte Aminosulfide beansprucht. Weitere wirksame Substanzen sind:

DBP-Nummer/Jahr	Inhalt/Stichwort
855160/1942	Säureteer-Sulfonsäuren
855564/1938	Sulfonamide von subst. Mercaptothiazolen
859307/1943	Mercaptane/Thioäther aus H_2S und Diacetylen
879305/1951	Thiuramsulfide
879310/1950 892374/1951 913819/1950	Geformte Thiuramsulfid- bzw. Benzothiazylderivate
892241/1950	Oxyd.-Prod. von Mercaptobenzothiazolen o. dgl.
892513/1951	Dekaboran o. dgl.

Zum Aufvulkanisieren von Kautschuk auf Unterlagen kommt die Verwendung von Diisocyanaten in Frage (DBP 895526, 900270, beide 1940).

Im DBP 898675/1951 werden N,N'-Thioaminderivate, im DBP 899255/1940 Thioäther und im DBP 904105/1951 (FP 1036926/1951) Gemische aus Zinkdiäthyldithiocarbamat, Diphenylguanidin sowie S beschrieben. Das DBP 904587/1943 verzichtet auf alle Schwermetalloxydzuschläge und vulkanisiert nur mit 10–30% S. Aliphatische Ester (schwefelsaure) mit mindestens 8 C empfiehlt das DBP 909631/1950. Chlorsulfonierte Polyäthylene mit Dimethylolphenol werden im

DBP 935283/1953 und organische Sulfonsäuren im DBP 952302/1954 genannt. Beschleunigend wirken (ferner Amine (DBP 954552/1952), Mercaptopyrimidine (DBP 957976/1954), sunstit. Diperoxyde (DBP 964542/1954) selektive Mineralölextrakte mit S_2Cl_2, P_2S_5 o. dgl. (DBP 967664/1953) und Umsetzungsprodukte von Tallöl mit aliphatischen Aminen (DBP 968584/1953). Mit den vielfach wiederholten Wirkstoffen aber in abgeänderten Mengenverhältnissen, Rezepturen usw. vulkanisieren DAS 1000993/1953 ,mit Butylphenolderivaten, DAS 1004370/1953 mit ungesättigten Polyesterharzen neben flüssigen Vinylverbindungen, DAS 1004371/1953 mit Dimethylphenolen, chlorsulfonierten Polyäthylenen und Zn-stearat, DAS 1010730/1954 mit Thioharnstoff-Diamin-Kondensaten, DAS 1013067/1954 mit Diamin-Keton-Verbindungen, DAS 1013419/1953 mit Dimethylphenol neben chlorierten Wachsparaffinen und DAS 1013420/1953 mit Dimethylphenolen sowie Al- oder Schwermetall-Halogeniden. Im Mittelpunkt des DAS 1013866/1953 stehen Dimercaptothiadiazole, in dem von DAS 1016011/1953 Resolphenolharze mit kleinen Mengen von Polyflorbutadienen, in dem von DAS 1031506/1954 Zusätze von 1–5% Di-tert.-butylperoxyd zu natürlicher Kautschukmilch und in dem von DAS 1031958/1956 Dinitroso-phenyl-cyclohexyl-phenylendiamin.

Vulkanisationsverzögerer sind beispielsweise Arylsulfonate von Zn, Cu, Mg, Ca oder Ba (DBP 862674/1950) oder chlorierte Chinone (DBP 899257/1942).

Im DP/DDR 186/1950 wird gezeigt, wie durch Verarbeiten mit gesteigerten Anteilen an S oder Beschleunigern Vulkanisate besonders hoher Festigkeit erzielt werden können.

2. USA-Patente (AP)

a) Plastifikatoren. Das AP 2540651/1948 betrifft Extrakte aus Wassergaspechen o. dgl., das AP 2550363/1946 die Verwendung von Piperidon oder Pyrrolidon, das AP 2555257/1947 Ansätze aus gekochtem Tallöl, Mineralöl sowie Tetraäthylenpentamin und das AP 2567016/1947 Polyalkylacrylatzusätze. Im AP 2581919/1946 werden alkylierte Kresolsulfide, im AP 2606166/1950 Phenylhydrazone von Thiophenen, in den AP 2609404–5/1949 (EP 677408/1950) Mercaptide 2wertiger Metalle und in den AP 2615856/1948, 2671068/1952 Reaktionsprodukte von HF mit Kohlenwasserstoffen unter Schutz gestellt. Gemäß AP 2625526/1947 (2424588) soll mittels hochmolekularen Äthylenglykolurethyldilinoleatestern, gemäß AP 2625528/1951 mittels bestimmten Abfallölen der katalytischen C-Kohlenwasserstoff-Dehydrierung, gemäß AP 2628228/1949 durch Reaktionsprodukte aus methyliertem Naphthalin mit S_2Cl_2 (< 45° C) und gemäß AP 2629755/1947 mittels Acylestern eines aromatischen Mercaptans ohne NH_2-Substituenten plastifiziert werden. Im AP 2648644/1950 werden Benzoesäure und aromatische Erdölrückstände, im AP 2657147/1948 Gemische aus Tallölsäuren mit 2–20% Anilin, im AP 2658091/1952 neutrales Ni-Dithiocarbamat und im AP 2689040/1951 (2683151) Umsetzungsprodukte von Diolefinen mit Furfurol als Weichmacher genannt.

Speziell auf Butadien-Styrole bzw. überhaupt synthetische Kautschuke sind abgestellt.

AP-Nummer/Jahr	Inhalt/Stichwort
2535664/1945	Alkylgammalacton
2537648/1945	Subst. Furfuralphenalhydrazone
2543844/1945	Alkylmercaptan usw.
2543867/1945	Alkylmercaptan in Gegenwart von Sauerstoff
2560339/1947	Bestimmt definierte Kohlenwasserstofföle
2578853/1950	Butoxypentachlorbenzol
2611752/1944	Tallöl-Pentaerythrit-Derivate
2611753/1944	Esteracetale von Pentaerythrit
2658046/1951	Substanzen mit Thienyl-, Acryl- und Alkylgruppen.

b) Vulkanisationsbeschleuniger. Unter den in verschiedensten Abwandlungen vorgeschlagenen Stoffgruppen stehen in der Patentliteratur die Thiuramsulfide (Beispiel: Tetramethylthiuramdisulfid), die Benzothiazole (Beipsiel: Mercaptobenzothiazol) sowie Thioharnstoff- bzw. sonstige Mercaptanderivate im Vordergrund, mit denen sich, um nur einige Beipsiele anzuführen, die AP 2525061/1945 – 2544746/1949 – 2553651/1940 – 2560031/1946 – 2563401/1947 – 2564788/1949 – 2567146/1949 – 2567710/1947 – 2580021/1949 – 2581905/1949 – 2581921/1940 – 2581932/1950 – 2581936/1949 – 2603646 bis 2603648/1951 – 2605255/1950 – 2605238/1949 – 2609373/1949 – 2610189/2612504, beide 1950 – 2635124/1951 – 2649457/1948 – 2653925/1950 – 2666755/1948 – 2685587 bis 2685588, beide 1952, und 2686807/1950 beschäftigen.

Neben den AP 2496941/1945, 2550182/1948, 2561625/1951, 2582732/1949 (EP 679864/1950), 259988/1950, 2604462/1947, 2608575/1950, 2615893/1950, 2677690/1952, 2690440/1951 und 2696492/1952, die sich alle auf Thiocarbamatderivate beziehen, seien einige Besonderheiten erwähnt. Das AP 2549396/1949 stellt Wismutdialkyldithiocarbamate als Schnellvulkanisatoren, das AP 2550342/1947 Morphylmorpholindithiocarbamate, das AP 2644019/1949 Alkylthiosulfenyldithiocarbamate und das AP 2653924/1950 u. a. Zn-, Se- oder Te-Verbindungen von N-disubstituierten Dithiocarbaminsäuren unter Schutz. Vom AP 2695901/1953 werden substituierte Dimethylthiocarbamytriazine und vom AP 2697098/1950 Benzothiazolyl-N-diäthyldithiocarbamate beansprucht. In der nachstehenden Tabelle sind einige Schutzrechte über verwandte Gebiete zusammengefaßt.

AP-Nummer/Jahr	Inhalt/Stichwort
2514181/1945	Subst. Sulfonamide
2560045/1949	
2554182/1947	Zn-Salze von Morpholindithiocarbonsäuren
2560020/1947	Derivate von Sulfenaniliden
2560046/1948	Cyclohexylthiofuramide
2590737/1949	(EP 674472/1952) Toluolsulfonamide
2594408 und 2667494, beide 1948	Thiophenderivate
2598333/1950	Tetrahydrofurfurylsulfide
2623079/1949	Mit Kunstharz umhüllte S-Teilchen
2647144/1948	Thioarylamide
2659724/1951	Sulfide von Thiodiarylaminen

Außer solchen schwefelhaltigen Substanzen werden auch zahlreiche andere genannt, so Chinondioxime im AP 2507112/1947, Alkalisalze von Harzsäuren im AP 2535524/1948, aromatische Dinitrosoverbindungen im AP 2540596/1945, Chlorparaffine im AP 2546446/1948, Derivate von Azodicarbonsäureestern im AP 2554141/1946, Chlorbenzotrichlorid im AP 2567135/1946 und Phthalsäure-Monoamid-Verbindungen im AP 2582670/1949 (EP 676248/1950). Das AP 2582795/1949 beansprucht Disalicyläthylen-Co-chelate, das AP 2616876/1949 substituierte Dinitrosoverbindungen und das AP 2619481/1949 Chinondioxim mit S sowie Benzothiazyldisulfid. Guanidinderivate bilden den Inhalt des AP

2633474 und 2662927, beide 1951. Die AP 2649429 bis 432, sämtlich 1951, umfassen substituierte Benzole, Phenole o. dgl. und mit den AP 2580857/1951, 2658049 bzw. 2658092/1951 weitere Derivate von Alkanolaminen, Chloranil, Chinone usw. (EP 701343/1952). Das AP 2651624/1949 bezieht sich auf Mischpolymerisate aus Dienkohlenwasserstoffen (s. a. AP 2669550/1950) mit Aldehyden, das AP 2659677/1949 auf flüssige Butadienblockpolymerisate und Harzsäuren und das AP 2670342/1942 auf subst. Mannich-Basen aus Phenolen o. dgl.

Zum Aufvulkanisieren von Kautschuk auf Metalle werden Gemische aus Phosphorsäureestern mit konjugierten Diolefinen (AP 2619445/1949) empfohlen. Vulkanisationsregler (-verzögerer) sind subst. Heptandicarbonsäuren (AP 2561524/1948) oder $ZnCl_2$ (AP 2565812/1948).

3. Englische Patente (EP)

a) Plastifikatoren (vgl. auch einzelne AP mit entsprechenden Rückverweisungen). Als Weichmacher werden u. a. genannt Acrylnitril-Isobutylen-Mischpolymerisate (EP 647382/1948), substituierte Butadiene (EP 665125/1949), Naphthensäuren (EP 685153/1950) und Alkylphosphate (EP 690921/1948).

b) Vulkanisationsbeschleuniger (vgl. auch einzelne AP mit entsprechenden Rückverweisungen). Vulkanisationsbeschleuniger sind gemäß EP 642618/1948 Oxydationsderivate von 2-Mercaptobenzothiazol, gemäß EP 646741/1948 substit. Caynalkylthiocarbaminsulfenamide, gemäß EP 646956/1948 quaternäre Salze von substit. Phenyldihydropyridinen, gemäß EP 650776/1947 Abkömmlinge von Dithiocarbamaten und gemäß EP 651368/1948 Alkanderivate. Das EP 653538/1948 benennt als Regler Zn-Salze von organischen Sulfonsäuren und das EP 653539/1948 Lauryl- oder Oleylsulfate für den gleichen Zweck. Beschleunigend wirken Zn-Dithiocarbamate in Verbindung mit Thiuramsulfiden (EP 674391/1950), Thiocarbamylthiazylmonosulfide (EP 675450, 680499, beide 1950), organische P-Sulfide mit organischen Al-Verbindungen (EP 677323/1948), Schwermetall- oder Aminsalze von Phenäthyldithiocarbaminsäuren (EP 678987/1950) bzw. Diaminsulfide (EP 708627/1950).

4. Französische Patente (FP)

a) Plastifikatoren. In FP 54939/1946 zu 950267 werden Zinknaphthenate, in FP 973926/1948 Öle mit gelösten polymeren Kohlenwasserstoffen, in FP 947714/1942 Milchsaft von Euphorbienarten, in FP 978812/1949 Perverbindungen von Aralkylsulfonaten mit Polyäthylenglykolestern und in FP 982718/1941 mit Polyisocyanaten modifizierte Polyester beansprucht. Auf Chlorkautschuk wirken in Sonderheit Butylstearate oder -sebacate (FP 986283/1949) bzw. gemäß FP 995219/1949 auch andere Fettsäureester günstig. Im FP 989682/1944 wird empfohlen, Kautschukmilch in Gegenwart von Oxydationsmitteln, Linoleaten, Abietaten o. dgl. zu elektriolysieren. Mit Zusätzen aus H_2O_2 arbeitet das FP 996991/1945 während das FP 1006246/1947 Schieferölextrakten, das FP 1007236/1948 Decylmercaptan, Butylxanthogendisulfide o. dgl., das FP 1008108/1950 Thiophenderivate, das FP 1012475/1949 Holzöldestillate bzw. das FP 1029341/1950 substituierte Aminodiphenyldisulfide in Vorschlag bringt. Im FP 1048289/1951 wird Mercaptobenzimidazol mit Butylhydroperoxyd und im FP 1060522/1952 Hydrazin beansprucht.

b) Vulkanisationsbeschleuniger. Gemäß FP 983990/1946 (Can. P. 465334) wird mit Hilfe von SeO_2 oder H_2SeO_3 in Alkoholen gemäß FP 996691/1945 mittels H_2O_2, gemäß FP 1003821/1947 mittels oxydiertem Mercaptobenzothiazol und gemäß FP 1024273/1950 mittels Addukten aus Zn-Dithiocarbamat und Aminen beschleunigt vulkanisiert. Das FP 1013928/1942 beansprucht Dialkylxanthogendisulfide, das FP 1013960/1943 Pyrogallol, Brenzcatechin o. dgl., das FP 1048528/1951 Thioamine, das FP 1054420/1952 bzw. 1056077/1941 Polyisocyanate, das FP 1055746/1952 Benzothiazolylsulfenmorpholide (ähnlich FP 1068348/1952) und das FP 1059783/1951 Borhydride mit Hexamethylentetramin.

5. Verschiedene Patente

Schweiz. P. 280829/1948 betrifft die Vulkanisationsbeschleunigung durch Diäthylcarbaminsäurechlorid, Schweiz. P. 283433/1949 (EP 665024/1949) die durch leichtflüchtige Amine sowie wachsartige Körper und Schweiz. P. 285149/1950 die unter Ausnutzung von Oxydations-Redox-Systemen solcher Körper, die (≡C—S—S—C≡)-Gruppen enthalten, mit Mn-, Fe-, Ce-Salzen usw. Nach Can. P. 479523/1948 verhält sich Dithiobenzothiazol als Vulkanisationsbeschleuniger dann besonders günstig, wenn es in Gegenwart von Ammoniak benutzt und mit S verschmolzen wird. Mit P-Sulfiden sowie organischen Al-Salzen arbeitet Can. P. 484628/1949 und mit substit. Aminodisulfiden Can. P. 488530/1945.

Schrifttum

1) *Waeser, B.*, Kolloid-Z. **155**, 135–143 (1957) bzw. **162**, 141–149 (1959).

Buchbesprechungen

Static Electrification (Elektrostatische Aufladung). Von *L. B. Loeb*-Berkeley. XII, 240 Seiten mit 63 Abb. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 48,—.

Daß ein deutscher Verlag ein wissenschaftliches Werk ausschließlich in englischer Sprache herausbringt, ist ungewöhnlich. Es wäre aber bei einem derart aktuellen (zudem auch eng mit der Unfallverhütung zusammenhängenden) Thema kaum zu verantworten, erst eine Übersetzung abzuwarten. Man ist etwas in Verlegenheit, wenn man den Buchtitel zutreffend im Deutschen wiedergeben soll, da viele Leser sich unter der Bezeichnung „elektrostatische Aufladung" viel weniger erwarten werden als das Buch tatsächlich bringt, nämlich etwa nur das Kapitel IV des Buches, während in Wirklichkeit auch elektrolytische Erscheinungen oder diejenigen der *Volta*schen Säule abgehandelt werden. Es ist das besondere Verdienst des Verfassers, maßgeblich zur Beseitigung so vieler begrifflicher Verwirrungen auf dem dargestellten recht komplexen Gebiet beigetragen zu haben. Selbst wenn das Buch nicht von einem so ausgezeichneten Fachmann (Mitarbeiter des Bandes XXI des Handbuches der Physik) stammen würde, würde es sich schon durch den Umstand empfehlen, daß es wohl die einzige wirklich umfassende Darstellung eines bis jetzt nur in zahllosen Einzelarbeiten behandelten Gebietes ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Vacuum Tube and Semiconductor Electronics (Elektronik der Vakuumröhren und Halbleitern). Von *J. Millman*-New York. 644 Seiten mit 386 Abb. und 9 Tab. (New York–Toronto–London 1958, McGraw-Hill Publishing Company). Preis: geb. 77s 6d.

Der Verfasser hat ein Lehrbuch für Studierende der Elektrotechnik in den unteren Semestern zusammengestellt, welches die elektronischen Vorgänge in Vakuumröhren und Halbleitern von den physikalischen Grundlagen bis zur praktischen Anwendung behandelt.

Diese schwierige Aufgabe hat der Verfasser mit viel pädagogischem Geschick gelöst, einmal bringt er die Physik der Elektrizitätsleitung im Vakuum und im Festkörper in äußerst klarer und sauberer Formulierung, zum anderen werden in anschließenden Kapiteln einander entsprechende Themen behandelt und gegenübergestellt: z. B. Kap. 4: Kennlinien von Vakuumdioden – Kap. 5: Kennlinien von Halbleiterdioden. Diese Gegenüberstellung läßt sehr deutlich die Unterschiede im Verhalten und in der Anwendung von z. B. Trioden und Transistoren erkennen, besonders, da alle Kapitel durch Zahlenangaben, Beispiele und Abbildungen so erläutert werden, daß nicht nur ein Verständnis, sondern beinahe ein „Gefühl" für die Eigenschaften der besprochenen Schaltelemente entsteht.

Die ersten Kapitel sind im wesentlichen den physikalischen und technischen Grundlagen gewidmet, daraufhin werden Dioden, Trioden usw. im Vakuum- und Halbleiterausführung behandelt, die folgenden Kapitel umfassen Anwendungsgebiete, wie Gleichrichter, Verstärker, Oszillatoren und elektronisch stabilisierte Spannungsquellen. Im Anhang werden physikalische und technische Daten sowie Kennlinien von (in USA) handelsüblichen Röhren- und Halbleitertypen mitgeteilt. Außerdem werden hier einige physikalische Grundgleichungen eingehend abgeleitet. Die in USA übliche Aufgabensammlung am Schluß des Buches umfaßt ca. 600 meist numerische Aufgaben.

Hervorzuheben sind die konsequente Anwendung des MKS-Systems sowie die umfangreichen Literaturhinweise am Schluß eines jeden Kapitels.

Dem Rezensenten ist kein in deutscher Sprache erschienenes Lehrbuch bekannt, welches nicht nur dem Fachstudenten, sondern auch demjenigen, der sich nebenberuflich mit Elektronik befassen will oder muß, ein so klares und tiefes Verständnis der Grundlagen der Elektronik vermitteln kann.

Ad. Engelter (Marburg/Lahn)

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion, Band 10, Folge 2: Gasentladungs- und Plasmaphysik. 124 Seiten mit 50 Abb. (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG). Preis: brosch. DM 18,—.

Die vorliegende 2. Folge der „Gasentladungs- und Plasmaphysik" bringt wieder eine Anzahl wichtiger russischer Arbeiten in deutscher Übersetzung.

Von *Lutschina* wird das Problem stationärer Plasmaschwingungen bei vorgegebenen Randbedingungen behandelt, wobei er besonders den Einfluß der Ionenbewegung berücksichtigt. Eine Arbeit von *Fain* befaßt sich mit der Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen unter der Einwirkung eines konstanten Magnetfeldes und eines amplitudenmodulierten, zeitlich veränderlichen elektrischen Feldes. Weitere theoretische Arbeiten behandeln die Rolle der Volumenrekombination im Zusammenhang mit elektroakustischen Wellen sowie die Theorie der geschichteten positiven Säule.

Von praktischem Interesse für die Steuerbarkeit von Ionengeräten wie Thyratrons u. ä. ist die Wiederherstellung der Durchschlagsfestigkeit, mit deren unmittelbarer Bestimmung sich *Drosdow* und *Smirnow* befassen. Über die Verzerrungen in Hochfrequenzentladungen durch eingeführte Sonden und die damit gemessenen inneren elektrischen Parameter berichten *Dsherpetow* und *Patejuk*. Von *Kondilenko* und *Lissiza* wird eine neue Wasserstofflampe großer Helligkeit als Strahlungsquelle für UV-Untersuchungen beschrieben. Schließlich werden, neben weiteren Arbeiten von *Solnzew* und *Dmitrijewa*, Messungen an Hochfrequenzentladungen zwischen zwei Elektroden in Luft, Stickstoff und Argon bei Drucken bis herab zu 100 Torr mitgeteilt.

Wegen der Aktualität der Plasmaphysik wäre es sehr zu begrüßen, wenn die deutschen Übersetzungen nicht erst zwei Jahre nach der russischen Originalveröffentlichung erscheinen würden.

D. Dorn (Erlangen)

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion. Band 13. Folge 1: Tieftemperaturphysik. 118 Seiten mit 40 Abb. (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG). Preis: brosch. DM 18,—.

Im Auftrag der Physikalischen Gesellschaft in Mitteldeutschland hat Prof. *Bewilogua* fünf theoretische und acht experimentelle Arbeiten über Supraleitung übersetzen lassen, darunter die grundlegende Arbeit von *Ginsburg* und *Landau* aus dem Jahre 1950. Man darf erwarten, daß von den zahlreichen russischen Veröffentlichungen über dieses in der UdSSR sehr intensiv bearbeitete Fachgebiet und das Helium-II-Problem in absehbarer Zeit eine zweite Folge von Übersetzungen erscheinen wird.

G. Kirschstein (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Les Bras, L.: **Science et Technologie du Caoutchouc.** XVIII, 435 Seiten mit 254 Abbildungen und 44 Tabellen (Paris 1958, Revue Générale du Caoutchouc). Preis: geb. 2.000 frs.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage, System-Nummer 5 Flour Ergänzungsband. XVIII, 258 Seiten mit 31 Abbildungen (Weinheim 1959, Verlag Chemie, GmbH). Preis: geb. DM 150,—, kart. DM 145,—.

Gordon, L., M. L. Salutsky und *H. H. Willard*: **Precipitation from Homogeneous Solution.** VI, 187 Seiten mit 33 Abbildungen und 47 Tabellen (New York 1959, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 7,50.

Hunyar, A.-Berlin: **Chemie der Silikone.** 2. durchgesehene u. erweiterte Auflage. 343 Seiten mit 10 Abbildungen und 18 Tabellen (Berlin 1959, Verlag Technik). Preis: geb. DM 22,80.

Jewstropjew, K. S. u. *N. A. Tropow*: **Einführung in die Silikatchemie.** Deutsche Bearbeitung Dr. *W. Hinz*. XV Seiten mit 271 Abbildungen und 40 Tafeln (Berlin 1958, Verlag Technik). Preis: geb. DM 27,—.

Sagel, K.-Frankfurt/M.: **Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptions-Analyse.** (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis Band 9). VIII, 135 Seiten mit 23 Abbildungen, 35 Tabellen und VI Tafeln (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1959, Springer-Verlag). Preis: Plastikeinband DM 27,—.

Wildner, H.-Kulmbach: **Methoden zur Messung der enzymatischen Amylolyse.** XVI, 416 Seiten mit 33 Abbildungen (Nürnberg 1959, Verlag Hans Carl). Preis: geb. DM 35,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

*Kobatake, Y. u. Y. Inoue (Dept. of Appl. Chem., Tokyo Inst. of Technol., Meguro, Tokyo, Japan). **Mechanik der Haftstellen. I. Restspannungen.** (Appl. Sci. Res. **A 7**, 53–64, 1958.)

Zum Verständnis der Natur der Haftstärke ist die genaue Kenntnis der Spannungsverteilung in der Haftschicht notwendig, die sowohl von der Restspannung, wie auch von der Belastung herrühren kann. Hier wird nun die thermische Spannung als Beispiel für eine Restspannung diskutiert; solche tritt beispielsweise bei Verleimungen auf. Bei der Reduktion des Problemes der thermischen Spannung auf das einer Zugspannung in der Grenzschicht wird die Spannungsfunktion für eine rechteckige Platte gelöst, bei der zwei parallele einander gegenüberliegende Ränder an zwei starren Ebenen festgeklebt sind. Die erzielten Ergebnisse stimmen ziemlich gut mit denen photoelastischer Experimente überein, selbst im Falle einer dünnen Platte, deren relative Dimension mit derjenigen tatsächlicher Haftpunkte vergleichbar ist. Im allgemeinen ändert sich die Spannungsverteilung scharf in Nachbarschaft des Außenrandes der verkitteten Ebene, wo nämlich eine ziemliche Spannungskonzentration auftritt. Diese Unregelmäßigkeit in der Spannungsverteilung vermindert sich jedoch innerhalb eines kurzen Bereiches vom freien Rand aus, und außerhalb dieses Bezirkes ist die Spannungsverteilung in der Haftschicht gleichförmig, so wie im Falle uniaxialer Spannung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Kobatake, Y. u. Y. Inoue (Dept. of Appl. Chem. Tokyo Inst. of Technol., Meguro, Tokyo, Japan). **Mechanik der Haftstellen. II. Spannungsverteilung in einer Haftschicht unter dem Einfluß von Zugbelastung.** (Appl. Sci. Res. **A 7**, 100–108, 1958.)

Im allgemeinen wird angenommen, daß bei der Prüfung der Stärke von Haftstellen der Meßwert gering ist, weil die Spannung nicht gleichmäßig verteilt sei, sondern am stärksten in der Nähe der Ränder einer unter Belastung stehenden Adsorptionsschicht. Diese Voraussetzung ist anscheinend unberechtigt, wie sich zeigt, wenn man die Spannung an angrenzenden Haftstellen betrachtet. Nach der durchgeführten Berechnung, deren Gültigkeit durch photoelastische Experimente bestätigt wird, ist die Intensität der Spannungskonzentration an den Außenrändern einer Adhäsionsschicht ziemlich schwach. Darüberhinaus wurde gefunden, daß – obwohl eine gewisse unregelmäßige Spannungsverteilung in der Nachbarschaft der freien Ränder auftritt – im übrigen Gebiet eine ziemlich gleichförmige Spannung vorherrscht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Hubig, W. (Mineralog.-Petrolog. Inst. u. Museum der Westf. Wilhelms-Univ., Münster/Westf.). **Über die drei Formen des Glycins.** (Z. Naturforsch. **13b**, 633–638, 1958.)

Vom Glycin existieren drei kristallographisch unterscheidbare Formen. Von der dritten dieser Formen, dem γ-Glycin, das bisher umstritten war, wurden Elementarzelle und Raumgruppe bestimmt. Für das kristallographisch schon genauer bekannte β-Glycin werden Korrekturen mitgeteilt. Es werden Bedingungen angegeben, unter denen stabile Kristalle der drei Glycinarten in röntgenographisch reiner Form von makroskopischer Größe erhalten werden können. Literaturangaben werden kritisch betrachtet. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

*Umminger, O. (Marl). **Die elektrostatische Aufladung und das Problem ihrer Messung.** (Kautschuk und Gummi **11**, WT 297–WT 303, 1958.)

Es wird die Entstehung elektrostatischer Aufladungen allgemein und deren Verhinderung bzw. Beseitigung bei Kautschukmischungen besprochen. Die Probleme, die sich bei der Messung elektrostatischer Aufladungen von Gummi ergeben, werden aufgezeigt und experimentelle Wege zur Erzeugung reproduzierbarer Lösungen angedeutet.

A. Giller (Wiesbaden)

*Ghosh, B. N. (Dept. of Physical Chem., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta, Indien). **Ableitung einer Gleichung für die langsame Koagulation von Kolloiden auf der Basis der Smoluchowskischen Theorie.** (J. Indian Chem. Soc. **35**, 671–676, 1958.)

Unter der Annahme, daß in der *Smoluchowski*schen Gleichung, die für langsame Koagulation $\Sigma n = \dfrac{n_0}{1 + \dfrac{t}{T}\varepsilon}$ lautet, $\varepsilon = \dfrac{k}{1 + \alpha t}$ gilt, wo k und a Konstanten sind und t die vom Beginn der Koagulation an gemessene Zeit bedeutet, wird eine Gleichung abgeleitet, die durch direktes Zählen von n_0 und Σn im Ultramikroskop nachgeprüft werden kann. Zwischen den beobachteten und den aus der Gleichung berechneten Werten für Σn herrscht gute Übereinstimmung.

Mit den gleichen Voraussetzungen wie oben und unter Einbeziehung der *Rayleigh*schen Lichtstreuungsgleichung wurde weiterhin eine Gleichung für das Verhältnis zwischen Galvanometerausschlag zu Beginn der Koagulation und nach einer bestimmten Zeit t abgeleitet, deren Werte mit den experimentellen Daten befriedigend übereinstimmen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Kellenberger, G. (Lab. de Biophys., Univ. de Genève, Schweiz) u. J. Weigle (Biol. Div., Calif. Inst. of Technol., Pasadena, Calif., USA). **Untersuchung der Wechselwirkung zwischen erwärmten Bakteriophagen und Bakterien unter dem Einfluß von ultravioletten Strahlen.** (Biochim. Biophys. Acta **30**, 112–124, 1958.)

Das Überleben von UV-bestrahlten λ-Phagen hängt von dem physiologischen Zustand der Bakterien ab. Wenn diese Bakterien auch der UV-Bestrahlung ausgesetzt werden, werden die Phagen reaktiviert, und es tritt eine große Anzahl von Mutanten auf. Bestrahlte Bakterien verlieren jedoch sehr schnell ihre Fähigkeit, die λ-Phagen (auch nichtbestrahlte) zu vervielfältigen, und zwar ist diese Erscheinung eine Funkton der Bestrahlungsdosis. Durch die Anwesenheit verschiedener Phagen kann der Verlust dieser Fähigkeit aber ausgeglichen werden.

Einige UV-aktivierte Phagen, die auf die gleichen Bakterien verteilt wurden, können sich selbst reaktivieren. Die Wirksamkeit der Reaktivierung ist jedoch weit schwächer als in den T_2-Phagen. Die erhaltenen Resultate werden diskutiert und von der Hypothese her analysiert, daß zumindest ein Teil des Gens der temperierten Phage mehr oder minder homolog mit einem Teil des Bakteriengens ist, so daß eine Kreuzung zwischen Bakterien und Phagen möglich ist. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Behringer, J.* (Physikal. Inst. der Hochschule Bamberg). **Zur Theorie des Resonanz-Raman-Effektes. (Z. Elektrochem. **62**, 906–914, 1958.)

Unter Zugrundelegung der *Placzek*schen Arbeiten wird die quantenmechanische Streutheorie für den Resonanzfall erweitert und der halbklassischen Theorie *Schorygins* gegenübergestellt. Die Bedeutung des *Franck-Condon*-Prinzips wird für den Nichtresonanzfall und für den Resonanzfall diskutiert. Unter vereinfachenden Voraussetzungen wird der Einfluß der Dämpfung der Zwischenzustände auf die Abhängigkeit der Streuintensität von der Erregerfrequenz behandelt. Die Zusammenhänge zwischen den Linienbreiten und den Auswahlregeln in Streu- und Elektronenbandenspektren werden besprochen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Casassa, E. F.* u. *H. Markovitz* (Mellon-Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Statistische Thermodynamik polymerer Lösungen. I. Theorie des 2. Virialkoeffizienten für eine homogene Substanz. (J. chem. Phys. **29**, 493–503, 1958.)

Eine Näherungstheorie für den 2. Virialkoeffizienten A_2 für ein System aus identischen freibeweglichen Polymerenketten mit n-Segmenten, deren durchschnittliche Länge b beträgt, wird auf der Grundlage einer von *Zimm* angegebenen Methode durch Potenzreihen-Entwicklung behandelt; doch ist der gewonnene Ausdruck trotz seiner Exaktheit in der Praxis nicht brauchbar, weil die Reihe nicht schnell genug konvertiert. Durch die Einführung einer weiteren Näherung, der Annahme einer kugelsymmetrischen Verteilung der Kettensegmente bei zwei miteinander in Wechselwirkung tretenden Molekülen in Bezug auf die ursprüngliche Kontaktstelle zwischen den Segmenten, wird es möglich, die Reihen zu summieren, deren einzelne Glieder sich auf Molekelkonfigurationen mit fortschreitend größeren Anzahlen an gleichzeitig verlaufenden Kontakten beziehen. Das Ergebnis, ein Doppelintegral, wird numerisch berechnet; jedoch differiert folgender einfache Ausdruck:

$$A_2 = \text{const}\,[1 - \exp.\,(1{,}42\,\psi)]/1{,}42\,\psi,$$

worin $\psi = 4\,\beta_n^{1/2}\,(3/2\,\pi\,b^2)^{3/2}$ und β das gegenseitig exkludierte Volumen für ein Segmentpaar bedeuten, um weniger als 1% für sämtliche positiven Werte des Parameters ψ gegenüber dem Integralpunkt. Die analytische Form dieser Gleichung läßt sich durch die Theorie begründen. Die nach der Theorie unter Heranziehung von aus Viskositätsmessungen ermittelten Parametern berechneten Virialkoeffizienten vertragen sich ziemlich gut mit der beobachteten Molekulargewichtsabhängigkeit der gelösten Substanz in zwei Systemen in guten Lösungsmitteln, aber die erhaltenen Werte sind zu klein. Setzt man jedoch für die Parameter der Theorie Durchschnittswerte ein, so läßt sich innerhalb der Fehlergrenzen eine ziemlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Christiansen, J. A.* (Københavns Univ., Fysisk-Kemisks Inst., København, Dänemark). **Über die Möglichkeit periodischer Transformationen von Enzymen während ihrer Aktion als Katalysatoren. (Acta chem. Scand. **12**, 352–353, 1958.)

Ein Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von Enzymkatalyse zur Deutung periodischer chemischer Veränderungen, wie sie in der Natur tatsächlich vorliegen müssen, führt zu einem System von Differentialgleichungen, das sich experimentell nicht nachprüfen läßt und deshalb physikalisch unrealistisch ist. Der Verfasser weist darauf hin, daß die aperiodische und die oszillatorische Behandlung des kinetischen Problems zwar einander gegenseitig ausschließen, jedoch getrennt jede von beiden möglich erscheint.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Seward, R. P.* (Dept. of Chem., Pennsylvania State Univ., Univerity Park, Pa., USA). **Elektrische Leitfähigkeit und Viskosität von Lösungen von Tetrabutylammoniumpikrat in Anisol, Nitrobenzol und Äthylencarbonat. (J. physic. Chem. **62**, 758 bis 759, 1958.)

Für Tetrabutylammoniumpikrat wurden bei 91° ± 0,05° elektrische Leitfähigkeit und Viskosität sowie das Produkt aus beiden Größen in drei Lösungsmitteln von stark unterschiedlichen DK-Werten, nämlich Anisol, Nitrobenzol undÄthylencarbonat für die Konzentrationen 0,10, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 und 2,20 Mole Tetrabutylammoniumpikrat je Liter Lösung bestimmt. Für die Schmelze des trockenen Salzes wurden gemessen: Äquivalentleitfähigkeit 0,775 Ω^{-1} cm², Viskosität 0,570 Poise, $D_4^{91} = 1{,}105$. Der Verlauf der Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit und das Produkt aus Leitfähigkeit und Viskosität entsprechen den aus früheren Untersuchungen anderer Autoren gezogenen Schlüssen. Die Minima des Produktes aus Leitfähigkeit und Viskosität lassen sich wahrscheinlich durch minimale Ionenpaarbildung erklären, zumindest für die Lösungsmittel mit niedriger DK.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Melrose, J. C.* (Stanford Univ., USA). **Die thermodynamischen Grundlagen der Theorie der Lichtstreuung. (Diss. Abstr. **19**, 687, 1958; LC-Card No. Mic 58-3617; Dissertation 1958, 360 S.; Teil I.)

Nach Behandlung der Grundlagen der elektromagnetischen Theorie der Dipolstreuung wird die Voraussetzung von Schwankungen auf die thermodynamischen Eigenschaften kleiner Sub-Systeme aus flüssiger Phase angewandt, entsprechend der Methode von *von Smoluchowski* u. *Einstein*. Die zweiten partiellen Differentialquotienten der Entropie eines abgeschlossenen Systems nach den schwankenden Variabeln werden für ein kleines Sub-System abgeschätzt, wobei die Voraussetzung des *Gibbs*schen Theorems über die Stabilität berücksichtigt wird. Als Folge des Stabilitätstheorems verschwinden dabei einige Ableitungsglieder, was später zur Begründung des Fehlens eines Zusammenhanges in den Schwankungen bestimmter Variabeln benützt wird. Unter Heranziehung von Wegen, wie sie in der Informationstheorie gebräuchlich sind, läßt sich die Entropie eines Satzes von Wahrscheinlichkeiten für die Schwankungszustände auf einen Maximalwert bringen, wobei man findet, daß die Verteilungsfunktion für die Schwankungen *Gauss*scher Natur

ist. Ausdrücke für das mittlere Quadrat der Schwankungen werden für sämtliche thermodynamischen Variablen abgeleitet. Bei ihrer Anwendung auf die Lichtstreuung ergeben diese Resultate ein Zusatzglied, das in Beziehung gesetzt wird zu Temperaturschwankungen und in die bekannte *Einstein*sche Gleichung für die Dichtestreuung eingesetzt wird. Im Falle von Konzentrationsstreuung lassen sich die Ergebnisse von *Zernicke* u. a. für Vielkomponentenlösungen gewinnen, ohne daß man auf die gewöhnliche statistisch-mechanische Diskussion zurückgreifen müßte. Die Anwendung auf Einzelkomponenten, wie auch auf Gemische aus Poly- und Trägerelektrolyt-Komponenten wird diskutiert. Im letzteren Falle kommt man zu dem Schluß, daß das Molekulargewicht einer Polyelektrolytkomponente sich nur bei Gegenwart einer genügend großen Konzentration von Trägerelektrolyt bestimmen läßt. Ferner wird eine Übersicht über die nicht-thermodynamischen Korrekturen für solche Partikel gegeben, für die die Dipolnäherung nicht gilt, entweder wegen der starken Größe der Teilchen oder als Folge optischer Anisotropie. Im besonderen werden Formfaktoren für die Streuung solcher Partikel abgeleitet, die die Gestalt dünner zylindrischer Scheiben haben, bei Annahme verschiedener Verteilungsfunktionen für den Teilchendurchmesser.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Cox, D. B.* (Techn. Serv. Lab., Socony Mobil Oil Company, Inc., Brooklyn, N.Y., USA). **Variable, welche die Phasenänderungen in Systemen aus Lithiumstearat und Mineralölen beeinflussen. (J. Phys. Chem. **62**, 1254–1256, 1958.)

Phasendiagramme von Lithiumstearat in sechs verschiedenen Mineralölen und in Paraffin wurden durch thermische Analyse aufgenommen. Ebenso wie bei früheren Untersuchungen von Lithiumstearat in *n*-Hexadekan treten zwei kristallisierte Modifikationen, eine wachsartige Phase, eine flüssig-kristalline Phase und isotrope Lösung auf. Es besteht eine regelmäßige Beziehung zwischen den Übergangstemperaturen und dem mittleren Molgewicht des Öls, wobei jedoch das Paraffin aus der Reihe herausfällt. Der Übergang von der wachsartigen Phase in die flüssig-kristalline sowie die Umwandlung der letzteren in die isotrope Lösung erfordern je ungefähr 2 kcal pro Mol. Es wird angenommen, daß die Seifenmoleküle in der wachsartigen Phase in schichtförmigen, in der flüssigkristallinen Phase hingegen in kettenförmigen Aggregaten zusammengehalten werden, und zwar in beiden Fällen durch gleichartige Kräfte.

H. Lange (Düsseldorf)

Breiter, M., Kleinerman* u. *P. Delahay* (Baton Rouge, Louisiana, State University, La., USA). **Struktur der Doppelschicht und Elektrodenprozesse. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5111–5117, 1958.)

Untersuchung der Doppelschicht-Struktureinflüsse auf die Kinetik von Elektrodenprozessen mit und ohne spezifische Elektrolytadsorption sowie auf Prozesse mit gekuppelter chemischer Reaktion. Die Interpretation bei Ausschluß chemischer Reaktionen beruht auf zwei Ideen: Die Doppelschichtstruktur beeinflußt den effektiven Potentialaustausch, der die elektrochemische Hinreaktion begünstigt und die Rückreaktion behindert. Außerdem unterscheiden sich die Konzentrationen. Anwendung bei der Reduktion des Jodations mit Hg in alkalischer Lösung und auf die Reduktion von Nitromethan mit Hg im Jodwasserstoffmedium. Der Einfluß von Fremdelektrolyten auf die Entladung von gewissen Komplexionen sowie eine angenäherte Korrektur werden untersucht.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bernal, J. D.* (Dept. of Physics, Birkbeck Coll., Mallet St., London, Großbritannien). **Strukturanordnungen in Makromolekülen. (Disc. Far. Soc. **Nr. 25**, 7–18, 1958.)

Der Verfasser stellt in übersichtlicher Weise alle bisher bekannten Strukturanordnungen von Makromolekülen zusammen. Primäre (chemische), sekundäre (*van der Waals*sche) und tertiäre Strukturen (Knäuelungen) werden erörtert und anschaulich an Modellen interpretiert. Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen werden nach Typ und Wirksamkeit diskutiert. Die am Schluß der Arbeit aufgeführte Tabelle gibt im Stil eines Lehrbuches alle Strukturanordnungen und Bindungsverhältnisse von Makromolekülen wieder. Die einzelnen Modelle werden mit Zahlen belegt, die als zuverlässig angesehen werden können.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bikerman, J. J.* (Massachusetts, Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Eine Notiz zur Youngschen Gleichung. (J. Colloid Sci. **13**, 509, 1958.)

Der Verfasser weist darauf hin, daß die von *A. J. G. Allan* und *J. F. Padday* in einer kürzlichen Veröffentlichung durchgeführten Berechnungen für einen Zusammenhang zwischen Meniskusgewicht, Oberflächenspannung und Kapillarumfang in keinem Zusammenhang mit seinen Ausführungen stehen, die sich lediglich auf eine Kritik der *Young*schen Gleichung beschränken.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Frank, F. C.* (H. H. Wills Physics Lab., Univ. of Bristol, Bristol, Großbritannien). **Flüssige Kristalle. I. Theorie der flüssigen Kristalle. (Disc. Far. Soc. **25**, 19–28, 1958.)

Es wird eine allgemeine Theorie der Krümmungselastizität von molekular einachsigen flüssigen Kristallen abgeleitet, ähnlich wie sie von *Oseen* (Trans. Far. Soc. **29**, 833, 1933) formuliert worden ist. Gegenüber der alten Theorie ergeben sich jedoch bedeutende Unterschiede in Bezug auf Parameter- und Koeffizientenbeträge. Da der Verfasser nur experimentell zugängliche Größen für seine mathematischen Ansätze verwendet hat, besteht die Möglichkeit, die neue Theorie zu prüfen, wodurch vor allen Dingen die wechselseitigen Orientierungseffekte der Moleküle erfaßt werden könnten.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Keller, A.* u. *A. O'Connor* (H. H. Wills Physics Lab., Univ. Bristol, Großbritannien). **Untersuchung von Einkristallen und ihrer Assoziation in Polymeren. (Disc. Far. Soc. **25**, 114–121, 1958.)

Einkristalle von Polyäthylen wurden hergestellt und elektronenmikroskopisch untersucht. Der Habitus ist der gleiche wie bei natürlichen, niedermolekularen Paraffinen. Die molekulare Schichtdicke beträgt etwa 100 Å, wie auch durch Röntgenkleinwinkelstreuungsversuche bestätigt werden kann. Um die auftretenden Orientierungserscheinungen erklären zu können, wird eine Faltung der Molekülketten postuliert. Ähnliche Faltungen sind bei Polyamiden gefunden worden. Die Existenz eines neuen durch Rotation bedingten Kristalltypes ist entdeckt worden. Weitere

Strukturmerkmale von Polyäthylenkristallen, die das Alter der Kristalle bestimmen, werden angeführt und interpretiert.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Klug, A.* u. *R. E. Franklin* (Birbeck Coll. Crystallography Lab. Univ. of London, Großbritannien). **Ordnungs-Unordnungs-Übergänge bei Molekülen mit Helix-Struktur. (Disc. Far. Soc. **25**, 104–110, 1958.)

Die bekannten Arten von kristalliner Unordnung in langkettigen Molekülen sind solche, die entweder durch Rotation der Moleküle um ihre Längsachse oder durch Translation längs der Kettenachse hervorgerufen werden. Bei Fadenmolekülen, die Helixstruktur besitzen, ist auch ein Unordnungszustand, der durch Verdrillung entstanden gedacht werden kann, möglich. Formal ist dieser Unordnungstyp eine Superposition der erstgenannten Typen. Solche Verdrillungen konnten in Gelen von Tabakmosaikviren und in Polyterafluoräthylenfäden beobachtet werden. Für diese beiden Substanzen werden die Ordnungs-Unordnungs-Übergänge diskutiert und eine Methode angegeben, wie man sie aus Röntgendiagrammen entnehmen kann. Der Übergangsmechanismus steht vermutlich in engem Zusammenhang mit dem bemerkenswert niedrigen Reibungskoeffizienten.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Broda, A., T. Niwiński* u. *S. Polowiński* (Inst. of Synthetic Fibers, Lódź, Polen). **Polymerfraktionierung. Die Methode der Zerlegung in summative Fraktionen. (J. Polymer Sci. **32**, 343–355, 1958.)

Die Zuverlässigkeit der Anwendung von Fraktionierungsmethoden zur Zerlegung in Summenfraktionen wurde erwiesen. Auswertungsverfahren bei der Polymerfraktionierung werden angegeben und erläutert. Die Grundlage dieser Methode ist die Betrachtung der Funktion $\varphi(\beta)$, die die Beziehung zwischen dem mittleren Polymerisationsgrad und der Gewichtsfraktion β der Summenfraktion bestimmt. Das ganze Problem war auf Betrachtung der unendlich kleinen, individuellen Fraktionen beschränkt. Die Arbeit beschreibt die Beziehung zwischen den Fraktionierungsresultaten und der Selektivität der Polymertrennung zwischen den Phasen des Polymer-Flüssigkeit-Systems. Ein Schema zur Analyse systematischer Fehler wird angegeben. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Demetriades, S. T.* (Dept. of Mechanical Engineering, California Inst. of Technol. Pasadena, Cal., USA). **Der Einfluß elektrostatischer Felder auf die Orientierung von kolloiden Teilchen im Strömungsgefälle. (J. chem. phys. **29**, 1054–1063, 1958.)

In der vorliegenden Arbeit wird die Verteilungsfunktion für die Orientierung von starren, strömenden kolloiden Teilchen in einem elektrischen Feld, parallel zur Richtung des Strömungsgradienten, abgeleitet. Einfache Versuche über die Strömungsdoppelbrechung mit variablen und konstanten elektrischen Feldern können zum Beweis der Theorie herangezogen werden, wodurch es möglich wird, physikalische und geometrische Eigenschaften von kolloiden Partikeln zu bestimmen.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Elias, H.-G.* (Inst. für chemische Technol. der T.H. München). **Zur Konzentrationsabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten. (Makromol. Chem. **27**, 261–262, 1958.)

Die lineare Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration gestattet besonders bei synthetischen makromolekularen Substanzen hohen Molekulargewichts Extrapolation auf die Konzentration null. Anomalien in Form eines auftretenden Minimums wurden bei Zellulose-Acetat in Aceton und bei Zellulosenitrat in Aceton beobachtet. Die andererseits festgestellte Konzentrationsunabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei sehr kleinen Konzentrationen scheint mit dem starren Bau der Moleküle zusammenzuhängen. Während bei Polystyrolperoxyden in Benzol nur ein schwaches Minimum auftritt, ist es bei der niedermolekularen Polyvinylacetatfraktion 101–2 in Butanon sehr scharf. Die praktische Bedeutung liegt in der Bestimmung von Molekulargewichten über die *Svedberg*gleichung und die dazu erforderliche Extrapolation der Diffusionskoeffizienten auf $c = 0$. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Longuet-Higgins, H. C.* (Dept. of Theoretical Chem., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Die Entropie von biegsamen Makromolekülen. (Disc. Far. Soc. **25**, 86–94, 1958.)

Es wird eine Approximation zur Berechnung der Konfigurationsentropie von biegsamen Makromolekülen durchgeführt. Der Wert für die Entropie pro Bindung liegt in derselben Größenordnung wie die Rotationsentropie für ein starres Molekül. Dieses Ergebnis wird dazu benutzt, um die Assoziation zwischen einem biegsamen Molekül und einem starren Gitter zu untersuchen. Es wird gefunden, daß bei einer scharf definierten kritischen Temperaturgrenze Dissoziation eintritt und daß die Kinetik dieses Prozesses eine Aktivierungsenergie erfordert, die proportional der Zahl der durch die Dissoziation hervorgerufenen aufgerichteten Bindungen des Moleküls ist.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Temperley, H. N. V.* (Atomic Weapons Res. Establishment, Aldermaston, Berks., Großbritannien). **Konventionelle Methoden zur Abschätzung der wahrscheinlichsten Konfiguration von einfachen Makromolekülmodellen. (Disc. Far. Soc. **25**, 92–94, 1958.)

Es wird ein summarischer Überblick über den gegenwärtigen Stand der theoretischen Forschung über lineare Polymere gegeben. Einige neuere Ergebnisse über verzweigte Makromoleküle werden erstmalig publiziert. Es ergibt sich die merkwürdige Situation, daß in gewisser Beziehung das Problem der verzweigten Polymeren theoretisch einfacher behandelt werden kann als das der linearen.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Morawetz, H.* (Polymer Res. Inst., Polytechnic Inst. of Brooklyn, N. Y., USA). **Molekül- und Gruppenassoziationsgleichgewichte in Polymeren mit weiträumig verteilten Wechselwirkungszentren. (Disc. Far. Soc. **25**, 122–129, 1958.)

Mischungen von Methylmethacrylat-Copolymeren, die etwa fünf Molprozente Methacrylsäure oder Dimethylaminoäthylmethacrylat enthalten, bilden molekulare Assoziationskomplexe in Butanonlösungen, die bis zu für die Osmose und Lichtstreuungsmessungen notwendigen Verdünnungen stabil bleiben. In benzolischen Lösungen wird ebenfalls eine molekulare Assoziation von sauren Polymermolekülen untereinander beobachtet. Durch ultrarotspektroskopische Messungen von Styrol-Methacrylsäure-Copolymeren konnte

der Carboxyldimerisationsgrad bestimmt und als von der Konzentration des Copolymeren unabhängig gefunden werden. Je besser im thermodynamischen Sinne das Lösungsmittel ist, desto größer ist bei definierter Carboxyldimerisation die molekulare Assoziation. Die analogen Gleichgewichtszustände in Blockpolymerisaten sind bei Zimmertemperatur eingefroren.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Matijevic, E.* u. *M. Kerker* (Clarkson Coll. of Technol., Potsdam, N.Y., USA). **Bestimmung der Ladung einiger Heteropoly-Anionen in wäßriger Lösung durch ihren Koagulationseinfluß. (J. physic. chem. **62**, 1271–1276, 1958.)

Der Einfluß von 12-Silicowolfram-, 9-Phosphorwolfram- und 12-Phosphorwolframsäure und ihren Salzen auf die Koagulation positiver Silberbromid- und Silberjodidsole in statu nascendi wurde untersucht. Die kritischen Koagulationswerte dieser Heteropolyanionen sind sehr niedrig, die Größenordnung liegt für 12-Silicowolframate bei $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ mol., für 9-Phosphorwolframate bei $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ mol. und für 12-Phosphorwolframate bei $\sim 9 \cdot 10^{-9}$ mol. Die Kaogulationsdaten zeigen die Existenz der Ionen $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ und $PW_{12}O_{42}^{7-}$ an. Der Vergleich mit Koagulationsdaten von Anionen niedrigerer Wertigkeit zeigt, daß die qualitative Gültigkeit der *Schulze-Hardy*schen Regel für positive Silberhalogenidsole auch auf Gegenionen hoher Wertigkeit (> 3) ausgedehnt werden kann.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ruff, J. K.* u. *S. Y. Tyree* (Dept. of Chem., Univ. of North Carolina, Chapel Hill. N.C., USA). **Lichtstreuungsuntersuchungen an wäßrigen Galliumperchloratlösungen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5654–5657, 1958.)

An Galliumperchloratlösungen, denen 0 bis 1,75 Hydroxylionen pro Galliumion zugesetzt waren, wurden über einen Gesamtkonzentrationsbereich für Gallium von 0,05- bis 0,8- m *Rayleigh*-Trübung und Brechungsinkremente gemessen. Die Gewichtsdurchschnittszahl von Galliumatomen pro Aggregat, die sich nach sechswöchiger Dauer eingestellt hatte, wurde für jedes OH/Ga-Verhältnis berechnet. p_H-Messungen an Lösungen eines Gesamtkonzentrationsbereiches für Gallium von 0,005 bis 0,04 m, denen 0 bis 1,75 OH-Ionen pro Galliumatom zugesetzt waren, wurden vorgenommen und unter Anwendung der *Sillen*schen „Kernbindungshypothese" interpretiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Serratosa, J. M.* u. *W. F. Bradley* (Illinois State Geolog. Survey, Urbana, Ill., USA). **Bestimmung der Orientierung von OH-Bindungsachsen in Schichtsilikaten durch Infrarotabsorption. (J. Physic. Chem. **62**, 1164–1167, 1958.)

Bei Glimmern und verwandten Kristallarten wird beobachtet, daß trioktaedrische Verbindungen eine OH-Bindungsachse senkrecht zur Spaltungsebene aufweisen, mit einem Infrarotabsorptionsmaximum in der Nähe von 3700 cm^{-1}, daß dioktaedrische Verbindungen jedoch OH-Bindungsachsen etwa in Richtung der Spaltungsebene, mit niedrigeren Absorptionsfrequenzen, zeigen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Frieser, H.* u. *E. Klein* (Wissenschaftl.-Photograph. Lab. der Agfa AG, Leverkusen). **Die Quantenabsorption in einer photographischen Schicht. (Z. Elektrochem. **62**, 874–877, 1958.)

Nach Ableitung einer Gleichung, die die Belichtung innerhalb einer photographischen Schicht unter Berücksichtigung der Lichtstreuung beschreibt, wobei für den Lichtabfall in der Schichttiefe ein Exponentialansatz gemacht wurde, wird berechnet, wieviel Quanten q je Korn, bezogen auf die je cm^2 auffallende Quantenzahl Q_0, absorbiert werden. Diese theoretische Größe q/Q_0 wird mit Hilfe früherer experimenteller Arbeiten ausgewertet, in denen Remission und Transparenz photographischer Schichten in Abhängigkeit von Halogensilberauftrag, Korngröße und Wellenlänge gemessen worden waren. Es wurde gefunden, daß q/Q_0 mit der dritten Potenz des mittleren Durchmessers der Hologensilberkörner ansteigt; die optische Sensibilisierung hat keinen Einfluß. Es bestehen offenbar Beziehungen zu früheren experimentellen Ergebnissen, nach denen die photographische Empfindlichkeit mit dem mittleren Kornvolumen zunimmt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Klein, E.* (Wissenschaft.-Photograph. Lab. der Agfa AG, Leverkusen). **Bestimmung der Anzahl der Belichtungskeime im latenten photographischen Bild. (Z. Elektrochem. **62**, 870–873, 1958.)

Die rein physikalische Entwicklung durch Rhodanidzusatz ist so gedeutet worden, daß zunächst eine Trennung des Entwicklungskeims vom Korn und dann die Vergrößerung durch Reduktion am Silberion aus der Komplexlösung erfolgt. Es ist dadurch möglich, die je Korn vorhandenen Keime zu zählen. Es wird für verschiedene Belichtungsarten gezeigt, daß die Größe der entwickelten Silberaggregate mit steigender Belichtung kleiner wird, die Anzahl der Keime also zunimmt. Bei sehr hoher Belichtung nimmt die Aggregatgröße wieder zu, d. h. die Keimzahl ab. Die quantitative Auswertung ergab den experimentellen Beweis, daß das latente Bild für Blitz- und Röntgenbelichtung wesentlich disperser ist als bei Normalbelichtung. Eine Möglichkeit zur Berechnung der Größenverteilung der Reifkeime wird diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Mannchen, W.* u. *G. Hahn* (Inst. f. physikal. Chem. der Bergakademie Freiberg/Sa.). **Untersuchungen zur Keimbildung in Antimonschmelzen. (Z. Elektrochem. **62**, 926–935, 1958.)

Durch Aufnahme einer großen Zahl von Abkühlungskurven wurde das Erstarrungsverhalten des Antimons in Abhängigkeit von Tiegelmaterial, Gasatmosphäre und Überhitzungstemperatur untersucht. Es wurde gefunden, daß die Unterkühlung weitgehend von den Umweltbedingungen in der Schmelze abhängt. Das Verhalten von Antimonschmelzen in Quarz- und Sinterkorundgefäßen und in Stickstoff-, Argon- und Wasserstoffatmosphäre wird unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Überhitzungstemperatur beschrieben.

Die Deutung einiger der beobachteten Erscheinungen basiert auf der Annahme, daß die Subkeime, deren Temperaturbeständigkeit die Unterkühlung oder Nichtunterkühlung einer Schmelze beim Erstarren weitgehend mitbestimmt, durch Polarisation von Metallatomen durch Fremdionen in der Schmelze gebildet werden. Das Ionenpotential in den Fremdionen bestimmt die Bindungsfestigkeit

in den Subkeimen und damit ihre Temperaturbeständigkeit und das Unterkühlungsverhalten der Schmelze. Je nach Tiegelmaterial und Gasatmosphäre werden Si^{4+}-Ionen oder Protonen als polarisierende Ionen angenommen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Malinovski, J.* (Phys.-chem. Inst. d. Bulg.-Akad. d. Wiss., Sofia, Bulgarien). **Physikalische Reifung von ammoniakalischen photographischen Emulsionen. (Izw. BAN, Otd. fiz. matem. i tehn. nauki Ser. fiz. **6**, 329–360, 1957; Abstr. Bulg. Sci. Lit. **1**, 6–7, 1958.)

Die physikalische Reifung und die diesen Prozeß beeinflussenden Faktoren bei ammoniakalischen Silberbromidemulsionen wurden untersucht. Dazu wurden grobkörnige Emulsionen verwendet, die man bei 45° reifen ließ. Die mit fortschreitender physikalischer Reifung feststellbare Abnahme der Dispersion des Emulsionskornes kann zwei Ursachen haben, nämlich Präkondensation oder Verschmelzung. In beiden Fällen muß die Kornmasse der Reifezeit proportional sein, lediglich unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten können auftreten. Da aber die experimentelle Kurve einen S-förmigen Verlauf zeigt, ist anzunehmen, daß während des Reifeprozesses ein Überwechseln von Präkondensation zu Verschmelzung stattfindet. Mikroaufnahmen der Emulsionskörper scheinen dies zu bestätigen. Es konnte gezeigt werden, daß im Verlaufe des Reifeprozesses die schützenden Adsorptionsschichten der Gelatine schrittweise zerstört werden, wodurch die Verschmelzung erleichtert wird. Dieser Prozeß kann durch Einwirkung von Peroxyden und anderen Oxydationsmitteln auf die Gelatine beschleunigt werden. Da man die Eignung der Gelatine in photographischen Schichten im allgemeinen mit ihrem Gehalt an labilem Schwefel in Verbindung bringt, wird angenommen, daß in der Hauptsache solche Verbindungen, die labilen Schwefel enthalten, an den Silberbromidkörnern adsorbiert werden und letztere vor Verschmelzung schützen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klinke, D., R. Reuther* u. *I. Schmidt* (Wiss.-photograph. Inst. d. T.H. Dresden). **Mikroskopische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Form der Silberkörner von der Entwicklung. (Z. wiss. Photogr. **53**, 32–46, 1958.)

Die die Gestalt des während der photographischen Entwicklung entstehenden Silberkornes beeinflussenden Faktoren wurden durch Entwicklung von 5 bis 10 μ großen bindemittelfreien Bromsilberkristallen unter dem Mikroskop untersucht. Dabei fand man, daß die an der Kristalloberfläche fest adsorbierten höheren Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen, wie auch andere gut adsorbiere Stoffe, große Abweichungen von der ursprünglichen Kristallform verursachen. Auch das Potential der Entwickler und die Stärke der Belichtung der Kristalle sind für die Form des Silberkornes von Bedeutung. Im allgemeinen zeigten die untersuchten Entwicklersubstanzen prinzipiell gleiches Verhalten, wenn auch Unterschiede in der Form der entwickelten Silberkörner auftraten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kupka, F.* (Oregon State Coll., USA). **Organische Austauschreaktionen von Calcium-Montmorillonit. (Diss. Abstr. **19**, 686, 1958; L.C.-Card No. Mic 58-3813; Dissertation 1958, 78 S.)

Calcium-Montmorillonit wurde unter Verwendung eines stark sulfonierten organischen Ionenaustauscherharzes hergestellt. Der Calciumgehalt wurde durch konduktometrische Titration ermittelt. Salze der organischen Kationen gewann man durch Neutralisation der Amine mit Perchlorsäure. Eine konstante Menge von Calcium-Montmorillonit wurde dann mit verschiedenen Anteilen von Amin-Perchloratlösungen behandelt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 6 Stunden bei 15°, 20° oder 45° gerührt und nochmals etwa die einfache Zeit bei jeder der Temperaturen bis zur Gleichgewichtseinstellung gehalten. Die Gleichgewichtskonzentrationen ermittelte man durch Analyse der klaren Flüssigkeit auf Calcium- und Ion der Ammoniumbase. Man ermittelte die Selektivitätskonstanten für die Reaktion von Diäthyl-, *n*-Butyl- und Dibutylammonium-Ionen mit Calcium-Montmorillonit bei verschiedenen Konzentrationen. Aus diesen Konstanten wurden die freien Energien für die Reaktion berechnet, ferner aus der Temperaturabhängigkeit der Selektivitätskonstanten die isosterischen Wärmen für den Ionenaustausch. Die für die verschiedenen Konzentrationen des Ammoniumions ermittelten Selektivitätskonstanten gestatteten die Berechnung einer thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten für den Diäthylammonium-Ionenaustausch allein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Babcock, R. F.* (Indiana Univ., USA). **Der Einfluß der Alterung von Reagenslösungen auf die Teilchengröße von Niederschlägen. (Diss. Abstr. **19**, 428, 1958; LC-Card. No. Mic 58–2899; Dissertation 1958, 132 S.; Teil I).

Durch Alterung mancher Reagenslösungen vor der Fällung wird die Teilchengröße des Niederschlages beeinflußt. Im Falle des Bariumsulfates fand man bei Fällung mit einer frischen Bariumchloridlösung Teilchen von etwa 5 μ Größe, die Partikelgrößen betrugen allerdings zwischen 15 und 25 μ, wenn die Reagenslösung 20 Stunden oder länger gealtert war. Waren die Alterungszeiten allerdings sehr lang, so ging die Teilchengröße in den Niederschlägen wieder auf die Werte zurück, wie man sie mit frischer Lösung erhielt. Durch die Mischung aus frischen und gealterten Bariumchloridlösungen erhielt man in der Regel kleine Teilchen. Waren die Lösungen aus großen Bariumchloridkristallen hergestellt, so entstanden auch große Teilchen mit frischen Lösungen. Der Alterungseffekt war hier zudem gering. Durch das Altern der Natriumsulfatlösung konnte die Teilchengröße des Bariumsulfatniederschlages nicht beeinflußt werden.

Der Alterungseffekt konnte verstärkt werden, wenn die Bariumchloridlösungen im Kontakt mit einem Adsorbens gealtert waren. Bei Verwendung verdünnter Lösungen wurden die Induktions- und die Wachstumsperiode bei der Fällung von Bariumsulfat turbidimetrisch verfolgt. Man fand, daß die Induktionsperiode mit abnehmender Reagenskonzentration verlängert wurde, ebenso daß bei zunehmender Alterungszeit der Bariumchloridlösung unter Verwendung von radioaktiv markierten Präparaten die Menge des beim Filtrieren zurückgehaltenen Bariums keine Funktion des Alters der Lösung ist. Die Alterungserscheinungen gehen anscheinend auf Kristallisationskeime in einer frischen Bariumchloridlösung zurück, die beim Altern adsorbiert und/oder aufgelöst werden. Bei diesen Keimen handelt es sich wahrscheinlich

nicht um ungelöstes Bariumchlorid, doch ist ihre Natur noch unklar. Alterungseffekte konnten in gleicher Weise auch bei anderen Lösungen und Niederschlägen festgestellt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gorochowski, Ju. N.* u. *I. M. Dawydkin* (Inst. f. Kinoing., Leningrad, USSR). **Die Streuung des Lichtes durch entwickelte photographische Filme. (Z. wiss. Photogr. **53**, 18–32, 1958.)

Die ihrem Charakter nach verschiedenartigen Gruppen der Lichtstreuung durch entwickelte photographische Schichten wurden mittels eines visuellen Goniophotometers gemessen. Dabei fand man folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Lichtstreuung durch Schichten, die bis zu einer bestimmten Gradationsstufe entwickelt wurden, nimmt nach Maßgabe der Erhöhung ihrer optischen Dichte zu.
2. Die Lichtstreuung durch die Schichten mit gegebenem Dichtewert ist umso stärker, je höher der γ-Wert ist.
3. Verschiedene photographische Materialien verhalten sich im Sinne des allgemeinen Charakters der Lichtstreuung ähnlich, jedoch haben die sensitometrisch vergleichbaren Schwärzungen eine etwas unterschiedliche Streuungskurve.

Weiter wurden auch die physikalischen Grundlagen der zahlenmäßigen Charakteristik der Lichtstreuung durch Schwärzungen mittels des sogenannten *Callier*-Koeffizienten analysiert und dabei nachgewiesen, daß diese Größe nicht als genaues Maß der Lichtstreuung gelten kann, sofern sie in sich auch die Lichtabsorption durch die Schicht einschließt. Zur zahlenmäßigen Bewertung der Lichtstreuung in entwickelten Schichten werden zwei neue Verfahren vorgeschlagen:

1. Durch den Lichtstreuungsfaktor q, der den Anteil des zerstreuten Lichtes im ganzen durch die Schicht gegangenen Lichtbündel charakterisiert.
2. Durch den Streuungswinkel $2\,\alpha$, der mit einer gewissen Annäherung die Form der Streuungskurve charakterisiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Westbrook, J. H.* (Res. Lab., General Electric Company, Schenectady, N.Y., USA). **Temperaturabhängigkeit von Härte und Sprödigkeit einiger Quarzstrukturen. (J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 433 bis 440, 1958.)

Mittels einer bereits früher vom Verf. beschriebenen Meßtechnik (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **57**, 873, 1957) wird die Härte von SiO_2-Quarz und den ihm isomorphen Verbindungen $AlPO_4$, GeO_2 und $LiAlSiO_4$ (Eukryptit) mit steigender Temperatur beschrieben. Obgleich die Tieftemperatur-Modifikation von Quarz dichter gepackt ist als seine Hochtemperaturform, hat sie doch eine geringere Härte und ist weniger spröde als die letztere. Im Verlaufe der Härte-Temperaturkurve (Härte kg/mm²) sinkt die Härte der Tieftemperaturform mit steigender Temperatur etwas ab, steigt beim Umwandlungspunkt plötzlich stark an und fällt dann mit steigender Temperatur wieder steil ab. Der Sprung in der Kurve liegt sehr nahe dem halben absoluten Schmelzpunkt ($T_{mp}/2$). Die Härte der Prismenebene liegt etwa 15% höher als die der Basisebene. Auch die übrigen Quarzstrukturen zeigen oberhalb von $T_{mp}/2$ eine stärkere Temperaturabhängigkeit als unterhalb $T_{mp}/2$, und falls Umwandlungspunkte vorhanden sind (Hoch-Eukryptit ist bei tieferen Temperaturen metastabil), ist dann die Hochtemperaturform härter als die Tieftemperaturform. Die Duktilität auf der Basisebene von SiO_2-Quarz scheint bei steigender Temperatur recht komplexen Einflüssen zu unterliegen. Sie besitzt jedoch ein scharfes Minimum bei der Umwandlungstemperatur bei 575°.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Murray, J. F.* (US Naval Res. Lab., Washington, D.C., USA). **Einige Ursachen und Effekte von anderen als tetragonalen $BaTiO_3$-Phasen im Bariumtitanat. (Amer. Ceram. Soc. Bull. **37**, 476–479, 1958.)

Zum Zwecke der Erkennung der Konstanz und Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften von $BaTiO_3$ wurden Mischungen aus $BaCO_3$ und TiO_2 verschiedenen Mischungs- und Herstellungsmethoden unterworfen. Naßmahlen in der Kugelmühle und 4stündiges Erhitzen auf 1160° ergab beste und erproduzierbare Produkte, die aus röntgenographisch reinem tetragonalem $BaTiO_3$ bestanden, ohne erkennbare Beträge an anderen Phasen. In Präparaten mit ungenügenden elektrischen Eigenschaften war hexagonales $BaTiO_3$ enthalten; nicht genügend gemischte Präparate enthielten Ba_2TiO_4, das durch seine hydrolytische Reaktion (p_H-Messung) erkannt werden kann. Ein sehr geringer Überschuß an $BaCO_3$ steigert die elektrischen Eigenschaften, geringer Überschuß an TiO_2 bewirkt infolge der Bildung einer flüssigen Phase das Gegenteil. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Verduch, A. G.* (State Univ. of New York Coll. of Ceramics, Alfred Univ., Alfred, N.Y., USA). **Kinetik der Cristobalitbildung aus Kieselsäure. (J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 427–432, 1958.)

Aus Versuchen zur Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit von röntgenamorpher gefällter Kieselsäure in Cristobalit zwischen 945° und 1085° und aus der röntgenographisch bestimmten Menge des gebildeten Cristobalites bei verschiedenen Temperaturen wird die Aktivierungsenergie Q für die Keimbildungsperiode berechnet zu Q = 102,8 Kcal/Mol. Eine zweite Energiestufe ergibt sich für das Wachstum und die Kristallperfektion der Cristobalitkeime mit Q = 50,9 Kcal/Mol. Aus der Neigung der Umwandlungsgeschwindigkeits-Kurve ergibt sich, daß als Endprodukt innerhalb dieser Versuchsreihen eine alternierende Drei- und Zweischichtstruktur entsteht. Der Unordnungsgrad der gebildeten Cristobalitkristalle nimmt vom Keim aus zur Kristalloberfläche zu. Ein vermutliches Energiediagramm der Cristobalitbildung wird am Schluß der Arbeit gegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

d) Organische Chemie

Trifinov, A.* u. *I. Panajotov* (Chem. Inst. d. Bulg. Akad. d. Wiss., Sofia, Bulgarien). **Kinetik der Photopolymerisation von α-Vinylfuran. (Izv. Him. inst., BAN **5**, 433–447, 1957. C. r. Acad. bulg. Sci. **10**, 301–304; 363–366, 1957; Abstr. Bulg. Sci. Lit. **1**, 25–26, 1958.)

Die Photopolymerisation von α-Vinylfuran wurde bei Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff untersucht. Als Lichtquelle wurde eine Quarzlampe verwendet und der Verlauf der Polymerisation refraktometrisch verfolgt. Bei Abwesenheit von Sauerstoff setzt die Polymerisation mit schrittweise wachsender Geschwindigkeit unmittelbar nach der Bestrahlung ein. Man erhält ein schwach

gelbes Polymer, das sich nahezu vollständig in Dioxan löst und dessen Molekulargewicht etwa 25000 beträgt. Die Geschwindigkeit der Photopolymerisation ist der Quadratwurzel der Lichtintensität proportional. Die Polymerisation endet bei gegenseitiger Absättigung der wachsenden Ketten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Yumoto, H.* u. *N. Ogata* (Res. Dept. of Toyo Rayon Co., Ltd., Minato-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchungen über Polymerisation und Depolymerisation von ε-Caprolactam-Polymer. V. Über den Reaktionsmechanismus der katalytischen Polymerisation von ε-Caprolactam durch Alkalimetall. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 907–913, 1958.)

Bei der Reaktion zwischen Alkalimetallen und ε-Caprolactam entstehen zunächst Wasserstoff und N-Alkalimetall-ε-Caprolactam. Die Geschwindigkeit der ε-Caprolactam-Polymerisation wurde in Gegenwart von N-Alkalimetall-Derivaten untersucht, weiter wurde die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation verfolgt. In diesem Falle verläuft die Polymerisation wahrscheinlich über ein ionisiertes Molekül.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yumoto, H.* u. *N. Ogata* (Res. Dept. of Toyo Rayon Co., Ltd., Minato-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchungen über Polymerisation und Depolymerisation von ε-Caprolactam-Polymer. VI. Über den Reaktionsmechanismus der ε-Caprolactam-Polymerisation durch Alkalimetallverbindungen. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 913–917, 1958.)

Alkalihydroxyde reagieren mit ε-Caprolactam unter Bildung von N-Alkalimetall-ε-Caprolactam. Dadurch kann die Polymerisation von ε-Caprolactam ausgelöst werden. Die Reaktion verläuft in siedender Reaktionsphase. Die Polymerisation erfolgt besonders schnell und ist reproduzierbar, wenn die Alkaliverbindung in kolloidaler Form in ε-Caprolactam dispergiert ist. Man schließt daraus, daß die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators einen wesentlichen Faktor für den Polymerisationsverlauf bildet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bachelard, H. S.* u. *V. M. Trikojus* (Dept. of Biochem., Univ. of Melbourne, Carlton, N. 3, Victoria, Australien). **Einige synthetische Cysteinyl-Peptide. (J. Chem. Soc. **1958**, 4541–4545.)

Beschreibung der Synthese einiger Peptide des Cysteins, die sich als Substrate für Untersuchungen der Spezifität des Enzyms Cysteinyl-Tyrosinase der Schilddrüse eignen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Emmart, E. W.* (Natl. Insts. of Health, US Public Health Serv., Dept. of Health, Educ. and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Beobachtungen an den Absorptionsspektren von Fluoreszein, Fluoreszeinderivaten und -konjugaten. (Arch. Biochem. Biophys. **73**, 1–8, 1958.)

Bei der Untersuchung der p_H-Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von Fluoreszein (Uranin) in Pufferlösungen wurde festgestellt, daß das charakteristische Maximum bei 490 mμ bei p_H-Werten unterhalb $p_H = 7{,}0$ stark absinkt und bei $p_H = 2{,}0$ vollständig verschwindet. Bei $p_H = 5$ tritt dagegen eine neue Bande auf, die bei $p_H = 2$ ein Maximum bei 430 mμ hat. Die UV-Absorptionsspektren verschiedener Präparate von Fluoreszein-Amin II (F. 313°) in Nujol, von Fluoreszein-Amin II und Fluoreszein-isocyanat in Dioxan-Aceton-Lösungen, von normalem Kaninchenglobulin, sowie von einem Konjugat aus Fluoreszein-isocyanat und Kaninchenglobulin wurden bei $p_H = 7{,}6$ aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren von Fluoreszein und der Konjugate mit Kaninchenglobulin sind gegenüber den Absorptionsspektren nach längeren Wellenlängen verschoben. Hier liegt die stärkste Bande bei 550 mμ.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sakiyama, F., K. Okawa, T. Yamakawa* u. *S. Akabori* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., u. Inst. for Protein Res., Osaka Univ., Kita-ku, Osaka, Japan). **Synthese von Histidyl-Peptiden. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 926–932, 1958.)

N-α, N-Im-dicarbobenzyloxyhistidin wurde mit guter Ausbeute unter Verwendung von Natriumcarbonat hergestellt, ferner unter Verwendung dieser Verbindung als Ausgangsmaterial einige Histidyl-Peptid-Derivate nach der Methode von *Sheehan* synthetisiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

French, D. M.* (Res. Labs., Wyandotte Chemicals Corporation, Wyandotte, Mich. USA). **Der Mechanismus der Vinylacetat-Emulsionspolymerisation. (J. Polymer Sci. **32**, 395–411, 1958.)

Die Emulsionspolymerisation von Vinylacetat wurde unter Verwendung von Block-Copolymeren aus Äthylen und Propylenoxyd als Emulgatoren untersucht. Die mittlere Größe der Polymerpartikel wurde elektronenmikroskopisch als Funktion des Monomerumsatzes und als Funktion der Konzentration des Emulgators bestimmt. Die Zahl der Polymerpartikeln soll während der Reaktion konstant bleiben. Die Größe der Oberfläche des Polymeren pro Volumeneinheit der vollständig polymerisierten Emulsion war der Emulgatorkonzentration proportional. Die Zahl der Teilchen dagegen war von der dritten Potenz der Emulgatorkonzentration abhängig. Alle gemachten Erfahrungen erwiesen sich im Einklang mit der Theorie der Polymerisation. Die Abhängigkeit der Viskosität des Latex von der Größe der polymeren Partikel wurde ebenfalls untersucht. Bei konstantem Gehalt an Festkörper war der Logarithmus der Viskosität dem Flächeninhalt der Polymeroberfläche pro Latex-Einheit proportional.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Matsuda, H.* (Government Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo Hatagaya-Honmachi, Shibuya-Ku, Tokyo, Japan). **Zur Theorie der Wechselspannungs-Polarographie. (Z. Elektrochem. **62**, 977–989, 1958.)

Unter der Voraussetzung, daß der Elektrodenvorgang nur einen einzigen potentialbestimmenden Schritt enthält (wobei der Transport der beteiligten Stoffe ausschließlich durch Diffusion erfolgt) und die Amplitude der überlagerten Wechselspannung so klein ist, daß die Nichtlinearität der Elektrodencharakteristik für den Wechselspannungsbereich vernachlässigbar ist, werden allgemeine Formeln für den augenblicklichen und den über die Tropfzeit gemittelten Wert der Wechselstromkomponente abgeleitet. Numerische und graphische Bestimmung der Wechselstromkomponenten in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung wird für eine überlagerte Rechteck-Wechselspannung und für eine sinusförmige Wechselspannung für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt. Außerdem werden aus

Grenzfällen der reversiblen und der irreversiblen Entladungsreaktion Formeln für Spitzenstromstärke, Spitzenpotential und die Halbwertsbreite berechnet. Bei der Bestimmung des Kapazitätsstromes zeigt sich, daß dieser bei sinusförmiger Wechselspannung durch phasenabhängige Gleichrichtung auszuschalten ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Campell, D. H.* (The Chemstrand Corporation, Res. and Development Division, Decatur, Ala., USA). **Der Einfluß von komplexbildenden Agentien auf die Persulfat-Bisulfit-Katalyse bei der Acrylnitrilpolymerisation. (J. Polymer Sci. **32**, 413–416, 1958.)

Die Einwirkung einer Anzahl Komplexbildner für Eisen auf die Persulfat-Bisulfit-Katalyse bei der Acrylnitrilpolymerisation wurde untersucht. Es wurde gefunden, daß einige Komplexbildner eine Verzögerung der Suspensionspolymerisation des Acrylnitrils mit diesem Redox-System bewirken. Eine Beziehung zwischen dem Redoxpotential des Eisenkomplexes und der Polymerisationsgeschwindigkeit wurde gefunden. Man erhielt Beweise dafür, daß die Persulfat-Bisulfit-Polymerisation des Acrylnitrils die Gegenwart von Eisen oder von anderen Metallionen erfordert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Li, N. C.* u. *M. C. M. Chen* (Dept. of Chem., Duquesne Univ., Pittsburgh, Pa., USA). **Einige Metallkomplexe von Glycinpeptiden. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5678–5680, 1958.)

Die Bildungskonstanten der Cd(II)-, Ni(II)- und Zn(II)-Komplexe von Glycylglycin, Glycylglycylglycin, Tetraglycin und Glycinamid wurden bestimmt. Die Glycinamid- und die drei Peptidkomplexe mit jedem dieser drei Metallkationen sind ungefähr gleich stabil. Auch die Glycylglycin- und Tetraglycinkomplexe mit den Mg(II)-Kationen sind gleich stabil. Es wird gezeigt, daß die drei Glycinpeptide wahrscheinlich die entsprechenden Koordinationsgruppen, die von den Aminoendgruppen und der unmittelbar benachbarten Peptidgruppe gebildet werden, besitzen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Majury, T. G.* (British Celanese Res. Lab., Putteridge Bury, near Luton, Großbritannien). **Amine und Carboxylsäuren als Polymerisationsinitiatoren in Caprolactam. (J. Polymer Sci. **31**, 383–397, 1958.)

Die Polymerisationsauslösung durch zwei primäre Amine und zwei Carboxylsäuren in Caprolactam wird unter der Voraussetzung, daß völlig wasserfrei gearbeitet wird, bewiesen. Aus der dilatometrischen Untersuchung der Reaktionskinetik gehen zwei Hauptmerkmale hervor: 1. Das Diagramm der Umwandlung gegen die Zeit hat eine charakteristische sigmoide Form. 2. Die stärkste Neigung der Kurve dieses Diagramms ist der Quadratwurzel aus der Initiatorkonzentration nahezu proportional. Die Geschwindigkeitsdaten zeigen, daß die Säuren eine schnellere Polymerisation auslösen als die Basen. Die Ergebnisse werden mit Literaturangaben verglichen und zusammen mit dem Reaktionsmechanismus diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Adams, H. E., R. S. Stearns, W. A. Smith* u. *J. L. Binder* (The Firestone Tire and Rubber Co., Akron, O., USA). **Darstellung von cis-1,4-Polyisopren mit Alkylaluminium und Titantetrachlorid. (Ind. Engg. Chem. **50**, 1507–1510, 1958.)

Nach der Entwicklung von Lithium-katalysiertem Coral-Kautschuk wurden andere Methoden zur Darstellung von synthetischem cis-1,4-Polyisopren untersucht. Die Anwendung von Alkylaluminium und Titantetrachlorid als Katalysatorsubstanz erzeugt bei einem Molverhältnis von 1,0 nur cis-1,4-Polyisopren. Bei kleineren Molverhältnissen entsteht zum Teil die Trans-Verbindung und bei höheren werden Ausbeute und Molekulargewicht verringert.

Die Vulkanisate dieses synthetischen Polyisoprens ähneln denen aus Naturkautschuk. Die Kautschukforschung hat durch dieses Darstellungsverfahren mit einem Zweikatalysatoren-System eine wertvolle Bereicherung erfahren, deren Bedeutung besonders im Hinblick auf die für 1960 vorausgesagte Naturkautschukverknappung hervorzuheben ist. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Jarisch, R.* (Biol. Forsch.-Abt. d. Österr. Stickstoffwerke, Linz). **Zur Gleitbewegung der niederen Organismen. (Protoplasma **50**, 277–289, 1959.)

Im allgemeinen soll die Gleitbewegung bei den verschiedensten systematischen Formen auf Parallelverschiebung ausgeschiedenen Schleimes an der Zelloberfläche entlang den Protoplasmafibrillen erfolgen (Annäherung an M. *Schultzes* Vorstellung des extrazellulären Protoplasmastromes).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kamiya, N.* und *K. Kuroda* (Dept. of Biol., Faculty of Sci., Osaka Univ., Japan). **Zelloperation an Nitella, III. Spezifisches Gewicht des Zellsaftes und Endoplasma, IV. Oberflächenspannung der ausgeströmten Endoplasmatropfen. (Proceed. Japan Acad. **33**, 403–406, 1957; **34**, 435–438, 1958.)

Nachdem in der einen Mitt. nach der Gradientenmethode und der fallender Kugeln das spez. Gew. des Zellsaftes von *Nitella* zwischen 1,010 und 1,011, des Endoplasmas um 1,014–1,015 ermittelt wurde, wird in der anderen nach der Form des liegenden Tropfens und nach der Bildung hängender Tropfen die Oberflächenspannung zu 0,0023 bzw. 0,0029 dyn/cm bestimmt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kohn, R. R.* (Inst. of Path., Western Reserve Univ., Cleveland, USA). **Alter und Quellung perivaskularen Bindegewebes der menschlichen Lunge in Säuren. (J. Gerontol. [A] **14**, 16–18, 1959.)

Der Grad der Säurequellung in HCl-Lösungen (p_H 2,5) nimmt im Alter ab. Eine weitere Mitteilung zusammen mit *E. J. Rollerson* (ebend. 11 bis 15) befaßt sich mit Hitzewirkung auf die Abnahme des Quellvermögens.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Markwardt, F.* und *E. Leberecht* (Pharmak. Inst. d. Univ. Greifswald). **Untersuchungen über den blutgerinnungshemmenden Wirkstoff der Tabaniden (Naturwiss. **46**, 17–18, 1959.)

Elektrophoretisch wandert das aus Speicheldrüsen von Bremsen isolierte, ziemlich hitze- und säurebeständige „*Tabanin*“ bei p_H 5 anodisch. Wie beim Hirudin aus Blutegeln geht die Wirksamkeit bei Trypsineinwirkung verloren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Nakazawa, S. (Biol. Dept., Yamagata Univ., Yamagata, Japan). **TTC-Reduktion und Neutralrotentmischung in Polysiphonia-Zellen.** (Protoplasma **50**, 212–216, 1959.)

Eintauchen in 2, 3, 5-Triphenyltetrazoliumchlorid ergibt bei Reduktion des Mittels durch die Zelle zu tiefroten Formazantropfen wechselnder Form dieselben Bildungen wie Entmischung nach Neutralrotfärbung, und beide Erscheinugen bleiben aus nach Abtöten der Zelle mit heißem Wasser oder mit Formalin. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

*Papp, M. und S. Kisfaludy (Abt. f. pathol. Physiol., Forsch.-Inst. f. exper. Med. d. Ungar. Akad. d. Wiss., Budapest). **Vergleichende Untersuchungen über den Gammaglobulingehalt von Lymphe und Serum.** (Naturwiss. **45**, 625–626, 1958.)

Papierlektrophoretisch wird gezeigt, daß der Gammaglobulingehalt der postglandulären Lymphe durchgängig höher als der des Serums ist, d. h. daß die Lymphknoten γ-Globulin an Lymphe der ableitenden Lymphgefäße abgeben können.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Bieber, S., J. A. Spence und G. H. Hitchings (The Wellcome Res. Labs., Tuckahoe, N.Y., USA). **Nukleinsäuren und ihre Derivate und die Entwicklung von Rana pipiens.** (Expt. Cell. Res. **16**, 202 bis 214, 1959.)

In auf- und absteigender *Papierchromatographie* werden Trichloressigsäureextrakte der Froschoocyten nach Anwenden der Lösungsmittel Isopropanol /NH_4OH/H_2O oder Butanol/NH_3, Butanol/Harnstoff oder Butanol/Essigsäure mittels UV-Absorptionsspektren geprüft. Ferner sind nach Einbringen in Dowexsäulen zum Abtrennen der Nukleotide und Eluieren mit 2n-HCl durch *Ionenaustauscherchromatographie* die Fraktionen auf Nukleinsäuren analysiert worden. Schwankungen des DNS-Gehalts zwischen 1.07 und $6.9 \cdot 10^{-10}$ Mol/Oocyt können verschieden erklärt werden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Bopp-Hassenkamp, G. (Forstbot. Inst. d. Univ. Freiburg/Br.). **Lichtmikroskopische und elektronenoptische Untersuchungen über den Aufbau pflanzlicher Chromosomen im Pachytän der Meiosis.** (Protoplasma **50**, 243–268, 1959.)

Nach elektronenoptischen Bildern bestehen die Chromosomen aus Subfibrillen von 20–30 Å Durchmesser (Annäherung an Doppelspirale der Desoxyribonukleinsäure), welche durch Spiralisieren Elementarfibrillen von 110–120 Å aufbauen, die ebenfalls spiralig aufgelockert sind (Weite 350–800 Å). An Modellen wird die Zusammenlagerung von Elementarfibrillen zu höheren Einheiten von der ersten bis zur vierten Spiralstufe erläutert, welche der Pachytänschraube entspricht.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Hasman, M. (Inst. f. allg. Bot. d. Univ. Istanbul). **Die Beziehungen zwischen der molekularen Struktur verschiedener Wuchsstoffe und der Semipermeabilität lebender Membranen,** (Naturwiss. **45**, 573, 1958.)

An Zellen der Wurzel der Roten Rübe und der Kartoffelknolle ergeben Wuchsstoffe mit verschiedenen lipophilen Gruppen nach kalorimetrischen Messungen für Anthocyaninexosmose und gravimetrischen auf die Wasserpermeabilität das Ausbleiben der erwarteten Aufhebung der Semipermeabilität der Protoplasten, höchstens eine leichte Zunahme der Austrittspermeabilität gegenüber der Eintrittspermeabilität für Wasser.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Hertz, C. H. und L. Grahm (Physik. Inst. d. Univ. Lund, Schweden). **Ein neuer Membraneffekt und seine möglichen Anwendungen in der Biologie.** (Naturwiss. **45**, 624–625, 1958.)

Eine Kationenaustauschermembran „Permablex C 20", welche beiderseits von 10^{-3} n KCl umgeben ist und auf deren einer Seite schwerlösliches (pulverförmiges) $CaCO_3$ gebracht wird, entwickelt ein *Membranpotential* von etwa 20 mV (unterseits positiv), welches mit zunehmender KCl-Konzentration sinkt (Deutung mit Austausch von $Ca^{\cdot\cdot}$ gegen $K^{\cdot}$ in der Membran). Es genügt auch, daß das Carbonat nur einige Stellen oder in größeren Stücken die Membran bedeckt. Angewandt wird der Effekt auf das geo-elektrische Phänomen *L. Brauners* und auf das statische Gleichgewichtsorgan der Fische. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

*Hölzl, J. und E. Bancher (Inst. f. Bot., techn. Mikrosk. u. organ. Rohstofflehre d. T.H. Wien, Österreich). **Fluoreszenzmikroskopische Studien an der Kartoffelknolle I–II.** (Protoplasma **50**, 297–315, 1959.)

Lebende Zellen fluoreszieren nur in den Vakuolen blau oder bläulich-grün, während die graublaue Primärfluoreszenz postvitaler Schichten der Subepidermis auf Einwirkung ausgetretenen Zellsaftes beruht; Trocknen oder Erhitzen verstärkt die Wirkung. Fluorochromierung mit Primulin O und Thiazolgelb G an Kristallen in situ ist nach Ableben der Zelle möglich. Tabelliert werden Befunde mit vielen wäßrig gelösten Farbstoffen und Fluorochromen (bis 1 : 100) an den Kristallen, die sich nach ihrem Verhalten im einzelnen als aus Nukleoproteiden aufgebaut erweisen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Kmetec, E. D. (Univ. of Wisconsin, USA). **Biochemische Untersuchungen an synthetischen Polypeptiden: I. Immunochemische Untersuchungen an Polypeptiden.** (Diss. Abstr. **18**, 1599–1600, 1958; Publ. No. 22376; Dissertation 1957, 102 S. Teil I.)

Gegen synthetische Polypeptide von Leucin, Lysin, Phenylalanin oder Glutaminsäure bzw. die entsprechenden polypeptidyl-heterologen (Rind) oder -homologen (Kaninchen) Albumine hergestellte Antiseren wurden durch quantitative Präcipitinbestimmungen untersucht. Man fand, daß Polypeptidyl-Rinderalbumine ebensogut wie Rinderalbumin eine Antikörperreaktion stimulieren. Weniger als die Hälfte der Antikörper gegen Polypeptidyl-Rinderalbumin wurden durch Rinderalbumin gefällt. Das entsprechende modifizierte Kaninchenalbumin fällt bis zu 50% des gesamten Antikörpers. Zwischen 23 und 50% des gesamten Antikörpers erforderten die Gegenwart sowohl des Trägerproteins wie auch des zugesetzten Peptids zur Fällung. Die Daten lassen vermuten, daß außer diesen drei Typen von Antikörpern auch andere Zwischenstufen vorliegen können. Einige Experimente ließen vermuten, daß Rinderalbumin mit mehr Antikörper kombiniert, als zu seiner Fällung erforderlich sind. Durch sämtliche Polypeptidyl-Rinderalbumine und unmodifiziertes Rinderalbumin konnte aus Rinderalbumin-Antiserum

die gleiche Menge an Antikörper gefällt werden. Es wurde festgestellt, daß die Antikörper gegen die synthetischen Polypeptide sich nur durch Fällung mit Proteinen nachweisen lassen; mit dem homologen synthetischen Antigen konnte in keinem Falle eine Reaktion beobachtet werden. Man fand, daß Antiseren gegen die synthetischen Polypeptide und Polypeptidyl-Proteine eine große Reihe von Grenzflächenreaktionen mit reinen Proteinpräparaten zeigen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kmetec, E. D.* (Univ. of Wisconsin, USA). **Biochemische Untersuchungen an synthetischen Polypeptiden: II. Einfluß von Polypeptiden auf die Proteolyse. (Diss. Abstr. **18**, 1599–1600, 1958; Publ. No. 22376; Dissertation 1957, 102 S., Teil II.)

Polylysin und Polyglutaminsäure inhibieren offensichtlich die proteolytische Wirkung von Pepsin bzw. Trypsin bei geringen Verhältnissen zwischen Peptid und Enzym. Diese Inhibierungseffekte konnten aufgehoben werden, wenn das Verhältnis zwischen Peptid und Enzym anstieg. Bei hohen Relationen zwischen Polyglutaminsäure und Trypsin wurde die Aktivität des Enzyms gesteigert.

Der Einfluß proteolytischer Enzyme auf Insulin, Protamin-Insulin und Polylysin-Insulin wurde untersucht. Dabei zeigten Chymotrypsin, Erepsin, Ratten-Blutserum und Ratten-Leberhomogenate keine proteolytische Wirkung auf Polylysin- oder Protamin-Insulin. Polylysin-Insulin wurde durch Trypsin rasch hydrolysiert, während Protamin-Insulin widerstandsfähig blieb. Pankreasextrakt hydrolysierte Insulin sehr schnell, Polylysin-Insulin langsamer, und Protamin-Insulin erwies sich als am widerstandsfähigsten gegen Hydrolyse. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Annau, E.* (Animal Pathol. Div., Canada Dept. of Agricult., Animal Diseases Res. Inst., Hull, Quebec, Canada). **Spektralphotometrisch verfolgbare Wechselwirkungen von proteolytischen Enzymen mit einigen Plasmaproteinen. (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 206–212, 1958.)

Durch eine besondere Filtertechnik wurden Schwingungsbandenspektren von Rinderserumalbumin, Rinderserum-γ-globulin und den proteolytischen Enzymen Pepsin, Trypsin und Chymotrypsin aufgenommen. Es wurde ein Versuch unternommen, Besonderheiten der verschiedenen Proteinspektren mit dem Verhältnis ihres Tryptophan-Tyrosin-Gehalts in Beziehung zu bringen. Weiter konnte gezeigt werden, daß sowohl Pepsin als auch Trypsin auf die einfachen und die Schwingungsbandenspektren einen Einfluß ausüben, wenn die Enzyme unter Bedingungen, die für ihre proteolytische Wirksamkeit günstig sind, zugesetzt werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Masterson, D. S., S. L. Friess* u. *B. Witkop* (Dept. of Chem., Georgetown Univ., the Nat. Inst. for Arthritis and Metabolic Diseases und the Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md., USA). **Die Oberfläche der Acetylcholinesterase. IX. Die Abhängigkeit der konkurrierenden Inhibierung durch Diaminocyclohexanderivate von der Substratkonzentration. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5687–5689, 1958.)

Es wird gezeigt, daß einige Merkmale der Inhibierung des Systems Acetylcholinesterase-Acetylcholin durch die cis- und trans-Isomeren von 2-Dimethylaminocyclohexyltrimethylammoniumjodid deutlich durch die angewandte Substratkonzentration beeinflußt werden. Bei $p_H = 7{,}4$, 25°C und einer Proteinkonzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ mg/ml ist die Inhibierung durch die beiden Isomere durchaus vergleichbar, wenn Substratkonzentrationen von $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m und darunter vorliegen, bei höheren Konzentrationen treten jedoch Abweichungen von diesem Ergebnis auf. Ein Modell, das diesem Verhalten genügt, wird vorgeschlagen, und ein Inhibierungsmechanismus für den Fall des Substratüberschusses wird diskutiert.

Ein Amid der trans-Reihe der Diaminderivate zeigte keinen Einfluß auf die katalytische Wirkung des Enzyms bei der Hydrolysereaktion.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

La Mer, V. K.* und *M. L. Robbins* (Dept. of Chem., Columbia Univ., New York **27, N.Y., USA). **Der Einfluß des für die Spreitung verwendeten Lösungsmittels auf die Eigenschaften monomolekularer Schichten.** (J. Phys. Chem. **62**, 1291–1295, 1958.)

An monomolekularen Filmen von Stearinsäure auf $n/100$ HCl wurde der Spreitungsdruck π als Funktion der Fläche pro Molekül a gemessen. Die Stearinsäure wurde aus Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen in Benzol auf die Flüssigkeitsoberfläche gebracht. Es wurde gefunden, daß der Verlauf der π, a-Kurve im Bereich des flüssigkondensierten Filmzustandes mit der Konzentration der aufgebrachten Lösung variierte. Für einen bestimmten Wert von π war a um so größer, je geringer die Konzentration war. Hingegen erwies sich die π, a-Kurve als unabhängig vom aufgebrachten Volumen, von dem Anfangswert von a vor der Kompression und der Zeit, die für die Verdunstung des Benzols aus dem frisch gespreiteten Film vorgegeben wurde. Zur Erklärung wird angenommen, daß der Stearinsäurefilm bei kleinen Konzentrationen auch nach der Verdunstung des Benzols noch einen kleinen Anteil des letzteren in Form eines gemischten Filmes zurückhält.

H. Lange (Düsseldorf)

Gallily, I.* und *V. K. La Mer* (Dept. of Chem., Columbia University, New York, N.Y., USA). **Über das Verhalten flüssiger Tröpfchen nach dem Anstoß an feste Oberflächen. (J. Physic. Chem. **62**, 1295–1299, 1958.)

Ein feiner zweidimensionaler Strahl eines Glycerin-Aerosols wurde gegen eine zur Strahlrichtung geneigte hydrophobierte Glasplatte gerichtet. Ein gewisser Bruchteil der Tröpfchen prallt beim ersten Auftreffen auf die Platte ab, um in einem gewissen Abstand erneut anzustoßen und anzuhaften. Die Verteilung der anhaftenden Tröpfchen als Funktion des Abstandes von dem Punkt des primären Auftreffens hängt von der Geschwindigkeit des Strahles und von dem durchschnittlichen Tröpfchenradius ab. Ein Gleiten der Tröpfchen über die Oberfläche findet nicht statt. Die Ergebnisse werden unter der Annahme diskutiert, daß für die Wahrscheinlichkeit des Abprallens beim ersten Stoß und die weitere Bahn des Tröpfchens die Adhäsion zwischen Tröpfchen und Platte, die elastische Verformung des Tröpfchens beim Stoß, die Viskosität des umgebenden Gases und die *Brown*sche Bewegung des Tröpfchens auf seiner Bahn maßgebend sind.

H. Lange (Düsseldorf)

*Richter, H. und S. Steeb (Röntgen-Inst. d. T.H. Stuttgart). **Struktur des geschmolzenen Zinns und freien amorphen Wismuts nach Elektronenbeugungs-Aufnahmen.** (Naturwiss. **45**, 512–513, 1958.)

Die Auswertung der Intensitätskurve nach der *Fourier*-Analyse erlaubt hier aufgezeigte weitere Aussagen über Schichtenaufbau und Struktur dünner Schichten. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

*Popat, P. V. u. N. Hackerman (Dept. of Chem., Univ. of Texas, Austin, Tex. USA). **Kapazität der elektrischen Doppelschicht und Adsorption bei polarisierten Platinelektroden. I. Adsorption von Anionen.** (J. Phys. Chem. **62**, 1198–1203, 1958.)

Die Kapazität der elektrischen Doppelschicht bei polarisierten Platinelektroden ist als Funktion des Anionentyps und der Anionenkonzentration untersucht worden. Mit einer genau beschriebenen Methode werden Potential- und Kapazitätskurven aufgenommen, die charakteristisch sind für die jeweils verwendeten Anionen und sich durch Adsorption bzw. Desorption des Anions interpretieren lassen. Die Neigung zur Adsorption soll mit dem kovalenten Charakter des adsorbierten Anions zunehmen: NO_3^- und $F^- < SO_4^{--} < Cl^- < Br^- < J^-$. Gewisse Anzeichen sprechen dafür, daß das adsorbierte Jodid, Bromid und Chlorid von der anionischen Entladung dehydriert wurde, was bei Fluorid und Nitrat nicht beobachtet werden konnte. Es wird festgestellt, daß die Überspannung des Wasserstoffs an Platin eine Funktion des jeweils vorhandenen Anionentyps ist.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Wagg, R. E. (British Launderer Res. Assoc., Hendon, Großbritannien). **Ablagerung von Schmutzmaterialien aus Systemen, die Reinigungsmittel enthalten. III. Nichtwäßrige Systeme.** (J. Text. Inst. Trans. **49**, T 561–T 565, 1958.)

Wolle mit einem bestimmten Wassergehalt wurde mit Trichloräthylen bzw. Lösungsbenzin (Siedegrenzen 149°–194°) und den unten erwähnten Zusätzen sowie den in den vorausgehenden Mitteilungen beschriebenen Schmutzmaterialien geschüttelt und geprüft, durch welche Zusätze die Ablagerung des Schmutzes auf die Wolle vermieden werden konnte. Fettsäuren und aliphatische Amine sind wirkungslos; war die Wolle bei 25° und 70% rel. Luftfeuchtigkeit konditioniert worden, so bewährten sich organische Salze langkettiger Fettsäuren, Alkylarylsulfonate (speziell bei Trichloräthylen) sowie die Calciumsalze von sulfoniertem Petroleum (speziell bei Lösungsbenzin). Die Wirkung von Triäthanolaminoleat (in Lösungsbenzin) hängt vom Feuchtigkeitsgehalt der Wolle ab. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

*Ross, S. und R. M. Haak (Dept. of Chem., Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N.Y., USA). **Verhinderung des Schäumens. IX. Änderungen der Geschwindigkeit der Einstellung der Gleichgewichtsoberflächenspannung in Lösungen oberflächenaktiver Stoffe bei Zusatz von Schauminhibitoren und -stabilisatoren.** (J. Phys. Chem. **62**, 1260–1264, 1958.)

Messungen nach der Methode des schwingenden Strahls ergaben, daß die Geschwindigkeit der Einstellung der Gleichgewichtsoberflächenspannung bei schaumbildenden Lösungen von oberflächenaktiven Stoffen durch Zusatz von Schauminhibitoren vergrößert wird. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der bekannten Vorstellung, daß das elastische Verhalten von Schaumlamellen bei einer mechanischen Beanspruchung und damit auch die Schaumstabilität eine Folge der Differenz der Oberflächenspannung zwischen einer frisch gebildeten und einer gealterten Oberfläche ist. In gewissen Fällen kann aber auch eine Verminderung der Oberflächenplastizität durch den Schauminhibitor für dessen Wirksamkeit vorwiegend verantwortlich sein. Umgekehrt wirken schaumstabilisierende Zusätze entweder durch Verminderung der Einstellgeschwindigkeit der Oberflächenspannung oder durch Erhöhung der Oberflächenplastizität.
H. Lange (Düsseldorf)

*Kiselev, V. F. u. K. G. Kracil'nikov (Moskauer Staatsuniversität „M. V. Lomonosow"). **Besonderheiten der Adsorption von Phenol aus der Lsg. in Heptan an Silikagel.** (Žurnal fiz. chim. **32**, 1435 bis 1436, 1958.)

Die Abhängigkeit der Adsorption und der Adsorptionswärme von der Konz. des Phenols in Lsg. wird untersucht. Es ergibt sich, daß der Wassergehalt des bei verschiedenen Temperaturen (300°, 600°) entwässerten Silikagels KSK-1 einen beträchtlichen Einfluß auf die Form der Adsorptionsisotherme hat. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

*Solonicyn, Ju. P. (Staatsuniv. Leningrad „A. A. Ždanov"). **Photosorption von Sauerstoff an Silicagel und kristallinem Quarz.** (Žurnal fiz. Chim. **32**, S. 1241/7, 1958.)

Silicagel oder pulverisierter krist. Quarz adsorbieren sehr intensiv Sauerstoff, wenn sie einer UV-Strahlung mit $\lambda > 250$ mμ ausgesetzt werden. Aus den Versuchsergebnissen wird geschlossen, daß im Primärprozeß Hydroxyl von der Oberfläche des Adsorbens abgerissen wird, worauf die so gebildete Stelle freier Wertigkeit Sorptionszentrum für den Sauerstoff wird.
K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

*Starobinec, G. L. u. L. A. Lur'e (Weißrussische Staatsuniv. „V. I. Lenin", Minsk). **Struktur der Adsorptionsschicht an der Grenzfläche zwischen konzentrierten nichtwässrigen Lösungen und Luft.** (Žurnal fiz. Chim. **31**, 1510–1520, 1957.)

An folgenden Zweikomponenten-Lösungen wurde die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung gegen Luft von der Zusammensetzung der Mischung nach der Methode des maximalen Blasendrucks untersucht: CCl_4—CH_3OH; CCl_4—C_2H_5OH; $CHCl_3$—C_2H_5OH; $CHCl_3$—C_6H_6; p-Dichlorbenzol—niedere Fettsäuren; Dioxan—niedere Alkohole. Die Messungen wurden je nach Art der Komponenten bei Temperaturen zwischen 20° und 55° vorgenommen. Die Ergebnisse der Messungen wurden mit Hilfe der *Gibbs*schen Gleichung ausgewertet, wobei die in die Gleichung eingehenden Aktivitäten für die Mehrheit der Systeme aus den Partialdampfdrucken berechnet wurden. Für die Lösungen von p-Dichlorbenzol in Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure wurde außer der Grenzflächenspannung gegen Luft die Dichte D_4^{55} und die DK bei 55° bestimmt und die dielektrische Polarisation sowie die Korrelationsparameter der oberflächenaktiven Komponenten berechnet.

Aus dem Vergleich der thermodynamischen und dielektrischen Eigenschaften der untersuchten Systeme folgt, daß sich an der Grenzfläche Lösung-

Luft eine Adsorptionsschicht von linear assoziierten Molekelgruppen bildet. Durch die Existenz dieser Schicht werden auch die anomal großen Maxima der Adsorptionsisothermen, die Verschiebung der Maxima bei Ersatz einer Lösungskomponente durch eine andere Verb. der homologen Reihe sowie die Erhöhung der Maxima beim Übergang von *n*- zu iso-Alkoholen erklärt.

Als annäherndes Kriterium für die Dicke der Adsorptionsschicht erscheint das Verhältnis zwischen thermodynamischem und Oberflächen-Potential: Die Schicht ist monomolekular, wenn die Potentiale einander gleich sind, und um so dicker, je größer die Differenz zwischen diesen ist. Polymolekulare Adsorptionsschichten an der Lösungsoberfläche werden bei denjenigen der untersuchten Systeme gebildet, bei denen die molekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten klein ist gegenüber der Wechselwirkung zwischen den Molekeln einer Sorte untereinander. Sie treten auch auf, wenn die Molekeln der oberflächenaktiven Komponente zu linearer Polymerisation fähig sind. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

Krishnamurti, K.* (Poona 4, India). **Ultramikroskopische Prüfung von Zwischenschichten. (Naturwiss. **45**, 513, 1958.)

An einer stark verdünnten kolloiden Mastixlösung in Wasser wird ultramikroskopisch nur in tieferen Schichten *Brown*sche Bewegung, an der Oberfläche aber beschleunigte Koagulation beobachtet. Ein aufgesetzter Benzoltropfen breitet sich an der Oberfläche aus, ruft Strömungsbewegungen hervor und sistiert die *Brown*sche Bewegung. Mit Aufbringen einer Einmolekelschicht von Ölsäure läßt sich der Nachweis erbringen, daß in dem Oberflächenfilm keine Translation erfolgt. Weitere Versuche betreffen die Adsorption der Solteilchen und den Nachweis von Anziehungen zwischen Oberfläche und Kolloidteilchen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Elenkov, D.* u. *I. Božov* (Chem.-technol. Inst., Sofia, Bulgarien). **Einfluß von grenzflächenaktiven Substanzen auf Geschwindigkeit von Absorption und Desorption von Acetylen in Wasser. (C. r. Acad. bulg. Sci. **10**, Nr. 1, 25–28, 1957; Abstr. Bulg. Sci. Lit. **1**, 14, 1958.)

Der Einfluß der beiden grenzflächenaktiven Substanzen Nekal (Na-Salz der Isobutyl-ß-Naphthalin-Sulfonsäure) und OP-10 (Polyäthylenglykoläther des Isooktylphenols) auf die Geschwindigkeit von Absorption und Desorption von Acetylen in Wasser wurde untersucht. Dabei fand man, daß durch die Gegenwart der grenzflächenaktiven Substanzen diese Geschwindigkeiten vermindert werden, diese Abnahme jedoch bei ziemlich kleinen Konzentrationen der grenzflächenaktiven Agenzien aussetzt, lange bevor der inaktive Bereich in der Isotherme für die Oberflächenspannung des Sorbens erreicht wird. Dies ist besonders deutlich bei OP-10, dessen abschwächender Effekt bei kleinen Konzentrationen stärker ist als im Falle von Nekal.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kortüm, G., J. Vogel* u. *W. Braun* (Inst. f. physikal. Chem., Univ. Tübingen). **Reflexionsspektren chemisorbierter Substanzen an Pulveroberflächen. (Angew. Chem. **70**, 651–655, 1958.)

Zahlreiche farbige Substanzen erleiden durch Adsorption an aktiven Oberflächen Farbänderungen. Dieser Effekt wurde mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektren quantitativ untersucht. In Abhängigkeit von den Elektronendonator- bzw. -acceptoreigenschaften des Adsorbens findet eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung mit dem adsorbierten Stoff statt, die als *Lewis*sche Säure-Base-Reaktion aufgefaßt werden kann. Der Übergang von Chemisorption zu physikalischer Adsorption durch *van der Waals*sche Kräfte läßt sich mit dieser Methode unmittelbar verfolgen. Die Größe der aktiven Oberfläche kann mit relativ großer Sicherheit bestimmt werden.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Babcock, R. F.* (Indiana Univ., USA). **Aus Niederschlägen gebildete Membranelektroden. (Diss. Abstr. **19**, 428, 1958; LC-Card No. Mic 58-2899; Dissertation 1958, 132 S.; Teil II.)

Aus Bariumsulfat und Paraffin als Bindemittel wurden Membranelektroden hergestellt und ihre Selektivität und Empfindlichkeit bestimmt. Die mit diesen erreichten Potentiale stiegen mit zunehmender Bariumchloridkonzentration und sanken ab mit steigender Natriumsulfatkonzentration. Anscheinend entstehen diese Potentiale durch die selektive Adsorption der Ionen durch die Membran, während entgegengesetzt geladene Ionen durch die Membran entsprechend ihrer relativen Ionen-Beweglichkeiten transportiert werden. Diese Vermutung fand eine experimentelle Stütze durch Versuche an einigen Elektrolyten, unter Einschluß von solchen, die kein Ion mit der Membran gemeinsam hatten. Die hier erhaltenen Potentiale waren im allgemeinen geringer, als die *Nernst*sche Gleichung erwarten ließ. An den Bariumsulfat-Paraffin-Membranen wurden Diffusionsversuche unter Verwendung radioaktiver Tracer und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Mit Bariumchloridlösungen fand man keine Durchdringung der Membran durch die Bariumionen in der zur Erreichung des Potentialgleichgewichtes erforderlichen Zeit. Potentiometrische Titrationen des Sulfats waren mit diesen Membranen erfolglos, da das Potential von allen in der Lösung verhandenen Ionen abhing und die Gleichgewichtszeiten sehr lang waren. Bei Titrationen von Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd erhielt man scharfe Endpunkte.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fischer, R. B.* u. *R. F. Babcock* (Indiana Univ., Bloomington, Ind., USA). **Elektroden aus Präzipitat-Membranen. (Anal. Chem. **30**, 1732–1736, 1958.)

Methoden zur Darstellung von Membranen, die aus anorganischen Niederschlägen bestehen und als potentiometrische Indikatorelektroden verwendet werden können, werden untersucht. Hauptgegenstand der Untersuchungen war Bariumsulfat, das durch ein Paraffinbindemittel in die gewünschte Form gebracht wurde. Die Ladung der Membranoberfläche ist durch den Niederschlag und den Elektrolyten bestimmt. Das Membranpotential ergibt sich aus dem Transport der Gegenionen durch die Membran. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Siegel, L. A.* (Stamford Labs., Res. Div., American Cyanamid Company, Stamford, Conn., USA). **Röntgenkleinwinkelstreuungen von Aero-

solen in nichtwäßrigen Medien. (J. Chem. Phys. **29**, 1091–1096, 1958.)

Röntgenstrahlenkleinwinkelstreuungen von Di-(2-Äthylhexyl)-Na-Sulfosuccinat in *n*-Dodekanlösungen wurden im Konzentrationsbereich von 6-75% untersucht. Die Ergebnisse, die mit früheren Arbeiten gut übereinstimmen, zeigen, daß die Streukurven mit wachsender Konzentration von einer Extremform zur anderen kontinuierlich übergehen. Diese Gestaltsänderung der Kurven wird als Übergang vom „Gastyp" zum „Flüssigkeitstyp" interpretiert. Im Widerspruch dazu stehen die Daten der Röntgenstrukturanalyse, die nur die Existenz von einem Mizellentyp über den ganzen Konzentrationsbereich fordern. Um das Streumaximum bei hohen Konzentrationen zu erklären, ist es jedoch, wie ausdrücklich betont wird, nicht erforderlich, eine spezielle intermizellare Anordnung zu vermuten. Es wird der Versuch gemacht, alle vorhandenen Meßergebnisse durch eine sehr allgemein gehaltene Theorie zu erklären.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Takiyama, K.* (Inst. for Chem. Res., Kyoto Univ., Takatsuki, Osaka, Japan). **Bildung und Alterung von Niederschlägen. VIII. Bildung monodisperser Teilchen (1.) Goldsolteilchen nach der Natriumzitratmethode. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 944–950, 1958.)

Die nach der Natriumzitratmethode hergestellten Goldsolteilchen waren monodispers. Ihre Größe nahm exponential ab mit steigender Ausgangskonzentration des dreiwertigen Goldions, stieg aber exponentiell mit der Reaktionstemperatur. Bei der ersten Reaktionsstufe der Goldsolbildung trat schnelle Bildung der Goldkeime ein. Nach Entstehung der Keime blieb die Teilchenzahl während der gesamten Reaktionsperiode konstant. Die Teilchen wuchsen durch eine an ihrer Oberfläche einsetzende autokatalytische Reaktion.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Takiyama, K.* (Inst. for Chem. Res., Kyoto Univ., Takatsuki, Osaka, Japan). **Bildung und Alterung von Niederschlägen. IX. Bildung monodisperser Teilchen. (2) Bariumsulfatniederschlag nach der Äthylendiamin-Tetraessigsäure-Methode. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 950–953, 1958.)

Durch Zersetzung des Barium-äthylendiamintetraacetat-Komplexes durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Sulfat erhielt man monodisperse spindelförmige Teilchen von Bariumsulfat. Man fand direkte Proportionalität zwischen dem Logarithmus der Größe der entstandenen Teilchen und dem Logarithmus der Ausgangskonzentration an Bariumsulfat. Die Teilchen wuchsen mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der das Bariumion aus dem Komplex in Freiheit gesetzt wurde. Während des Wachstumsprozesses der Teilchen blieb ihre Anzahl pro Volumeneinheit im Reaktionsgemisch konstant. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Goto, K.* (Fac. of Engg., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). **Bestimmung der spezifischen Oberfläche kolloider Teilchen in SiO_2-Solen aus der Auflösungsgeschwindigkeit. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 900–903, 1958.)

Es wurde versucht, die spezifische Oberfläche von kolloidalem SiO_2 aus der Auflösungsgeschwindigkeit der Teilchen in einer Natriumfluorid und Salzsäure enthaltenden Lösung zu bestimmen. Dies gelingt auch unter Einhaltung exakter Bedingungen, vor allem einheitlicher Teilchengröße. Jedoch verhindert die Variation der Auflösungsgeschwindigkeit pro Oberflächeneinheit mit der Teilchengröße die genaue Bestimmung der spezifischen Oberfläche von kolloidalem SiO_2 in polydispersen Systemen. Auch muß bezweifelt werden, daß die Auflösungsgeschwindigkeit der Teilchen bei in verschiedener Weise hergestellten Solen die gleiche ist. Auch ist zu bedenken, daß molekulardisperses SiO_2 in größeren Mengen durch Reduzierung der Konzentration des zur Verfügung stehenden Fluorids die Bestimmung stören kann. Solches läßt sich aber leicht durch Verwendung von Ionenaustauschern entfernen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Nakagaki* (Fac. of Sci. of Living, Osaka City Univ., Nishi-ku, Osaka, Japan). **Optische Eigenschaften gefärbter Kolloidsysteme. I. Theoretische Untersuchungen über die Extinktion von Licht durch ein System aus kleinen kugelförmigen Teilchen. (Bull. Chem. Soc. [Japan] **31**, 980–985, 1958.)

Extinktion, Streuung und Absorption von Licht durch gefärbte kolloidale Systeme aus kleinen kugelförmigen Teilchen werden diskutiert. Für diese Größen werden Näherungsgleichungen abgeleitet für den Fall, daß Teilchengröße und Absorptionskoeffizient der dispersen Phase relativ klein sind. Unter Benützung dieser Gleichungen wurden die numerischen Werte der Größen berechnet, unter der Annahme, daß die Werte des relativen Brechungsindex ($m_0 - ik_0$) und von α systematisch variieren. $\alpha = 2\,\pi\,a/\lambda$ (a = Teilchenradius). Aus den Ergebnissen der Berechnung erkennt man, daß die Werte für Extinktion und Absorption durch Kolloidsysteme aus kleinen gefärbten Kugeln (deren α-Wert kleiner ist als etwa 0,5) um so kleiner sind, je größer der Wert von m_0 ist. Andererseits steigt die Streuung mit $m_0 ik_0$ und α. Über die Bedeutung von m_0 und k_0 siehe Original. Der durch die Näherungsgleichungen berechnete Wert für den Streuungskoeffizienten steht in ziemlich guter Übereinstimmung mit den Werten, die sich nach der *Mie*schen Theorie ergeben, vorausgesetzt, daß α kleiner als 0,6 ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Kroepelin, H.* und *H.-J. Neumann* (Inst. f. chem. Technol. d. Techn. Hochsch. Braunschweig). **Zum Mechanismus der spontanen Emulgierung. (Naturwiss. **45**, 540, 1958.)

Nach früheren Modellversuchen mit Wasser/Essigsäureäthylester/Essigsäure zur Aufklärung des Mechanismus der Emulsionsbildung werden hier neue über die elementaren Bewegungsvorgänge an den Grenzflächen beschrieben und z. T. eingehend an Bildstreifen erläutert. Die Systeme werden gebildet aus Tetrachlorkohlenstoff/Glycerin/Methanol, Chlorbenzol/Wasser/Essigsäure und Toluol/Wasser/Methanol. *H .H. Pfeiffer* (Bremen)

c) Aerosole und Schäume

White, J. E.* (Indiana Univ., USA). **Ein modifizierter, zur Untersuchung der Koagulation von Aerosolen geeigneter Teilchenzähler unter Ausnützung der Vorwärtsstreuung. (Diss. Abstr. **19**, 690, 1958; LC-Card No. Mic 18-2948; Dissertation 1958, 252 S.)

Zunächst wird ein historischer Überblick über die seit 1932 durchgeführten Untersuchungen des Koagulationsprozesses unter Anführung von 138 Literaturstellen gegeben. Die verzeichneten Ergebnisse werden kritisch diskutiert, eine Reihe offener Probleme wird aufgezeigt. Eine neue photoelektrisch arbeitende Apparatur zum Zählen der Partikel in einem Aerosol unter Ausnützung der Vorwärtsstreuung wurde entwickelt. Mit dieser ist es möglich, die Änderungen in der Teilchengrößenverteilung bei einem koagulierten Aerosol zu verfolgen, wodurch sich eine schnelle und bequeme Methode zur Untersuchung der Aerosol-Koagulation bietet. Bei Verwendung einer weißen Lichtquelle treten allerdings bestimmte Bereiche auf, in denen der Zähler verschiedene Teilchengrößen nicht mehr voneinander unterscheiden kann. In diesem Falle ist seine Anwendbarkeit auf Teilchengrößenverteilungen im Bereich der Radien zwischen 0,25 und 0,45 μ beschränkt. Durch Verwendung eines geeigneten Satzes von Spektralfiltern läßt sich diese Schwierigkeit allerdings umgehen. Auf diesem Wege läßt sich das Instrument auf Teilchen mit Radien zwischen 0,25 ond 0,95 μ anwenden. Einzelheiten der Konstruktion werden angegeben. Ebenso werden ihre physikalischen Grundlagen theoretisch diskutiert. Eine geeignete Koagulationskolonne wurde ebenfalls konstruiert, die die Entnahme einer kontinuierlichen Probe eines koagulierenden Aerosoles zur Einführung in den Zähler gestattet. Sie ermöglicht es, daß die Teilchengrößenverteilung einer Probe während etwa 3 Std. die gleiche bleiben wird wie im Gesamt-Aerosol. Die mit einigen Test-Aerosolen aus Tröpfchen von Dioctyl-Phthalat und Triäthylenglycol-Di(2-Äthylbutyrat) gewonnenen Daten über die Größenverteilung lassen deutlich die Größenabnahme bei kleinen Teilchen erkennen, ebenso die gleichzeitige Volumenzunahme der großen Partikel, was die Brauchbarkeit der entwickelten Apparatur zur Verfolgung des Koagulationsprozesses beweist. Auch eine verbesserte Apparatur unter Ausnützung der 90°-Streuung wird beschrieben, dazu enthält die Arbeit einige Angaben über die Entwicklung eines ähnlichen Zählers für in einer Flüssigkeit dispergierte Teilchen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Higdon, W. T.* (Shell Development Co., Explor. and Prod. Res. Div., Houston, Tex., USA). **Untersuchungen der Ionotropie, eines Sonderfalles der Gelbildung. (J. Phys. Chem. **62**, 1277–1281, 1958.)

Tonpartikeln erfahren in wäßriger Lösung durch Zusatz von Elektrolytkristallen eine Orientierung. Das Gebiet der orientierten Teilchen in der Suspension bildet eine kreuzförmige Figur, wenn man sie durch eine Polarisationsapparatur betrachtet. Ein Mechanismus für die Orientierung der Tonpartikeln in Suspension durch einen Elektrolyten wird vorgeschlagen und unter Einbeziehung einiger Versuche diskutiert. Danach bildet zunächst die Oberfläche der Elektrolytkristalle die Initiatoroberfläche für die Orientierung, und anschließend werden durch die steigende Elektrolytkonzentration, dadurch daß sich die Kristalle auflösen, die rücktreibenden Kräfte zwischen den Tonplättchen verringert, so daß die *van der Waals-London*schen Anziehungskräfte die Tonpartikeln orientieren können. Durch Konzentrationswerte des Elektrolyten, bei denen Flockung und Aggregation im Gel ausgelöst wird, werden die Partikeln schließlich in der orientierten Lage fixiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Orr, C.* jr., *F. K. Hurd* u. *W. J. Corbett* (Georgia Inst. of Technol., Atlanta, Ga., USA). **Aerosolgröße und relative Feuchte. (J. Coll. Sci. **13**, 472–482, 1958.)

An NaCl-, $(NH_4)_2SO_4$-, $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$-, AgJ-, PbJ_2- und KCl-Partikeln mit Radien von 0,01 bis 0,1 μ wurden theoretische und experimentelle Untersuchungen von Wasseraufnahme und -verlust in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit vorgenommen. Durch Benutzung einer Kombination aus der Adsorptionstheorie, der *Kelvin*-Gleichung, der *Ostwald*schen Theorie und anderen thermodynamischen Betrachtungen ließen sich Voraussagen machen.

Hygroskopische Partikeln, die zunehmender Feuchtigkeit ausgesetzt werden, zeigen folgendes Verhalten: Sie adsorbieren bei geringer relativer Feuchtigkeit Wasser bis zu einigen Molekülschichten. Wenn die Feuchtigkeit ansteigt, entstehen unter plötzlicher Größenzunahme gesättigte Tröpfchen, die sich bei weiterem Feuchtigkeitsanstieg verdünnen. Bei abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt läuft der Vorgang etwa umgekehrt ab. Für nichthygroskopische Verbindungen werden keine plötzlichen Lösungs- oder Rekristallisationsirregularitäten vorausgesagt. Voraussagen und experimentelle Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Shearer, L. T.* und *W. W. Akers* (The Rice Inst., Houston, Texas, USA). **Schaumstabilität. (J. Physic. Chem. **62**, 1264–1268, 1958.)

Eine von *Ewers* und *Sutherland* (Austral. J. sci. Res., Ser. A **5**, 697, 1952) entwickelte Theorie der Schaumstabilität und der Schaumzerstörung wird mathematisch ausgebaut. Die Folgerungen aus der Theorie werden durch Messungen der Beständigkeit der aus verschiedenen Ölen unter Zusatz von Silikonen gebildeten Blasen bestätigt.

H. Lange (Düsseldorf)

Shearer, L. T.* und *W. W. Akers* (The Rice Inst., Houston, Tex. USA). **Schaumbildung bei Schmierölen. (J. Physic. Chem. **62**, 1269–1270, 1958.)

Versuche mit verschiedenen Ölen unter Zusatz eines Silikons, welches die Oberflächenspannung der Öle herabsetzte, ergaben, daß das Silikon nur unter solchen Bedingungen die Schaumbildung verhindert, wo es als dispergierte Phase im Öl vorhanden ist. Wenn das Silikon durch Erwärmen im Öl in Lösung gebracht wird, schäumt das Öl noch stärker als ohne Silikonzusatz.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Assoziationskolloide

Kaufmann, S.* und *C. R. Singleterry* (U.S. Naval Res. Lab., Washington 25, D. C. USA). **Mizellares Verhalten von Halbesterseifen in Benzol. (J. Physic. Chem. **62**, 1257–1259, 1958.)

Die Mizellenbildung des Pb-, Ba- und Na-Salzes des 2-Äthylhexylsebacats in wasserhaltigem Benzol wurde mit Hilfe der Fluoreszenzdepolarisation von solubilisiertem Rhodamin B untersucht. Das Volumen V eines Mols Mizellen des Pb-Salzes ergibt sich zu etwa 3000 cm³. Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) liegt bei 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ äq/l. V ist kleiner, die CMC größer als bei anderen früher untersuchten Metallseifen in unpolaren Lösungsmitteln. Das wird auf das starke Bestreben der Pb-Ionen zur Komplexbildung mit den Carboxyl-

gruppen zurückgeführt. Beim Ba-Salz ergeben sich für V Werte von etwa 30000 bis 40000 cm³. Die Berechnung von V aus der Polarisation setzt allerdings kugelförmige Aggregate voraus. Aus Viskositätsmessungen geht jedoch hervor, daß diese Bedingung zwar für die Mizellen des Pb-Salzes, nicht aber für die des Ba-Salzes erfüllt ist. Eine genaue Trennung der Einflüsse von Asymmetrie, Solvatation und Wechselwirkung der Teilchen untereinander auf die Viskosität ist freilich nicht möglich. Bei dem Na-Salz ergeben die Polarisationsmessungen für V Werte zwischen 10000 und 20000 cm³. Dieses Salz ist nur bei höheren Temperaturen in Benzol löslich. Auch für derartige Systeme ist der sonst nur für wäßrige Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe übliche Begriff der *Krafft*-Temperatur anwendbar. *H. Lange* (Düsseldorf)

e) Gele

Upadhaya, Y. D.* und *S. P. Mushran* (Chem. Laboratories, Univ. of Allahabad, Allahabad, India). **Vorläufige Untersuchungen über die Präparation transparenter Gele von Thoriumsuccinat. (Naturwiss. **45**, 514, 1958.)

Die Gele werden durch Metathese von Natriumsuccinat und Thoriumchlorid geeigneter Konzentration in Anwesenheit von Glukoselösungen zur Stabilisierung des Sols dargestellt, aus welchem sich dann das transparente Gel in Abhängigkeit von der Menge des Natriumsalzes und des Glukosezusatzes im p_H-Bereich zwischen 2,6 und 4,5 bildet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zimmermann, J. R.* u. *J. A. Lasater* (Magnolia Petroleum Company, Field Res. Lab., Dallas, Tex., USA). **Versuche zur kernmagnetischen Resonanz-Relaxation von durch Silicagel adsorbiertem Wasser. (J. Physic. Chem. **62**, 1157–1163, 1958.)

Eine verfeinerte experimentelle Untersuchungsmethode der kernmagnetischen Resonanz-Relaxationserscheinungen von durch Silicagel adsorbiertem Wasserdampf wird beschrieben. Es wird beobachtet, daß gleichzeitig ein Zweiphasenverhalten von Longitudinal- und Transversalrelaxation existiert. Die beiden adsorbierten Phasen der Longitudinalrelaxation erweisen sich mit den entsprechenden Daten der Transversalrelaxation identisch. Die Adsorption bei geringer Belegung wird mit der kurzzeitigen Relaxationskomponente identifiziert. Die zweite Phase beginnt, wenn die Belegungsdicke einen kritischen Schwellenwert überschritten hat, der eindeutig bestimmbar ist. Für eine spezielle Belegung wird ein Mittelwert für die Lebensdauer eines Wasserstoffkerns in der adsorbierten Phase berechnet. Zum Schluß wird eine neue und möglicherweise genauere Methode zur Bestimmung von Monoschichten diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bauer, W. H., N. Weber* u. *S. E. Wiberley* (Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N.Y., USA). **Die Anlaufvorgänge beim kapillaren Durchfluß von Aluminiumdilaurat-Toluol-Gelen. (J. Physic. Chem. **62**, 1245–1247, 1958.)

Im Gebiet normaler Strömungsgradienten (größer als 100 sec^{-1}) zeigt der Kapillardurchfluß von 2%igen Aluminiumdilaurat-Toluol-Gelen eine beachtliche Abhängigkeit der Fließkurve (Schubspannung vs. Strömungsgradient) vom Verhältnis Radius zu Länge der verwendeten Kapillare. Es wurden erhebliche Anlaufeffekte beobachtet. Aus der graphischen Darstellung der Schubspannung gegen das Verhältnis Radius zu Länge der Kapillare (R/L) bei verschiedenen Gradienten und Extrapolation auf $R/L = 0$ werden die „wahren" Fließkurven erhalten, wenn man die von den Verfassern zur Korrektur der Anfangsvorgänge angestellten Überlegungen als richtig unterstellt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Harrison, D.* u. *J. B. Speakman* (Leeds, England). **Die Porengröße bei Keratin. (Text. Res. J. **28**, 1005–1007, 1958.)

Durch alkoholische Jodlösungen wird das Tyrosin des Keratins in 3,5-Di-Jod-Tyrosin übergeführt, und zwar bei Benutzung von Methanol oder Äthanol quantitativ, bei Benutzung von *n*-Propanol teilweise und bei Anwendung von *n*-Butanol fast gar nicht. Es wird hieraus der Schluß gezogen, daß die Porengröße des Keratins den Eintritt solcher Moleküle nicht gestattet, die größer als *n*-Propanol sind.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Azzone, G. F., E. Carafoli* u. *U. Muscatello* (The Unit „G. Vernoni" for the Study of Physiopathol., Natl. Res. Council, and the Inst. of Gen. Pathol., Univ. of Modena, Italien). **Einige Eigenschaften myofibrillärer Proteine aus aufgetauten Muskeln. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 360–366, 1958.)

Ammoniumsulfat-Aussalzkurven von myofibrillären Proteinen, die aus kontrahierten Muskeln nach dem Auftauen gewonnen wurden, zeigen, daß der größte Teil des *Dubuisson*-γ-Myosins einer Komponente entspricht, die bei 12–18% Sättigung ausfällt. Die gleichen Ergebnisse wurden an Muskeln in rigor mortis erhalten. Die Anwesenheit zunehmender Mengen von γ-Myosin in den Lösungen myofibrillärer Proteine verursacht ein Abnehmen der ATPase-Aktivität und eine geringere Viskosität. Die Extrahierbarkeit der myofibrillären Proteine ist bei kontrahierten Muskeln nach dem Auftauen erheblich verringert. Das Ansteigen des γ-Myosin-Gehaltes scheint jedoch nur relativ zu sein.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Bradbury, E. M., R. E. Burge, J. T. Randall* u. *G. R. Wilkinson* (Wheatstone Physics Lab., Univ. of London King's Coll., Strand, London, Großbritannien). **Die Polypeptidkettenkonfiguration von nativen und denaturierten Kollagenfasern. (Disc. Far. Soc. **25**, 173–185, 1958.)

Ein quantitativer Vergleich zwischen einem berechneten Beugungsbild für Kollagen II und dem beobachteten Großwinkel-Röntgenstrahlenbeugungsbild von feuchtem Kollagen wird gezogen, wobei der Einfluß der gebundenen Wassermoleküle berücksichtigt wird. Die Beugungsbilder stimmen einigermaßen überein. Die Änderung der Infrarotabsorptionsspektren von orientierten Filmen von Kollagen, das aus Rattenhaut extrahiert worden war, mit der Änderung der relativen Feuchte der Proben, wobei H_2O und D_2O zur Anwendung kamen, wurde untersucht. Die Spektren zeigen klar an, daß zweierlei Mechanismen für die H-Brückenbindungen vorkommen. Die relative Anzahl der in

beiden Systemen enthaltenen NH-Gruppen und die Orientierung der Übergangsmomente, die den Amidgruppenvibrationen zugeordnet werden, stehen mit den für Kollagen II berechneten in guter Übereinstimmung.

Aus den Infrarotspektren von Filmen denaturierten Kollagens und hitzebehandelter Gelatine geht hervor, daß statistisch verknäuelte Einzelketten vorliegen, die aus dem Zusammenbruch der Tripelkettenstruktur des nativen Kollagens stammen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Franklin, R. E., A. Klug, J. T. Finch* u. *K. C. Holmes* (Birkbeck Coll., Crystallograph. Lab., London, Großbritannien). **Über die Struktur einiger Ribonukleoprotein-Partikeln. (Disc. Far. Soc. **25**, 197–198, 1958.)

Eine vergleichende Untersuchung von Röntgendiagrammen, die an pulverförmiger Substanz gemacht wurden, zeigt, daß die Struktur der Ribonukleinsäure in Mikrosomenteilchen sowie in kleinen Viren sehr verschieden von der Struktur isolierter RNS ist. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die RNS in diesen Teilchen nicht segregiert ist und deshalb eine molekulare Konfiguration besitzt, die durch die Form der Proteinmatrix bestimmt ist. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Wolf, W. J., J. J. Rackis, A. K. Smith, H. A. Sasame* u. *G. E. Babcock* (Northern Utilizat. and Developm. Div., Peoria, Ill., USA). **Das Verhalten des 11 S-Proteins der Sojabohne in saurer Lösung. I. Einfluß von p_H, Ionenstärke und Zeit auf das Verhalten in der Ultrazentrifuge und die optische Drehung. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5730–5735, 1958.)

Es wurden Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge und Messungen der optischen Drehung vorgenommen, um den Einfluß von p_H-Wert, Ionenstärke und Zeit auf das Verhalten des 11 S-Proteins der Sojabohne in saurer Lösung zu bestimmen. Niedriger p_H-Wert und niedrige Ionenstärke führen das 11 S-Protein in eine langsam sedimentierende Komponente über, offenbar als Ergebnis der Dissoziation des Proteins in Untereinheiten. Unter bestimmten Bedingungen konnte ein intermediäres Dissoziationsprodukt beobachtet werden. Der Einfluß von p_H und Ionenstärke deutet auf die Möglichkeit hin, daß die Dissoziation auf elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen den Untereinheiten zurückzuführen ist. Die von der Zeit abhängigen Veränderungen, die in einigen Systemen beobachtet wurden, waren Dissoziation, Aggregation ohne Präzipitation und Aggregation mit Präzipitation. Die Dissoziation wird von einem Ansteigen der Linksdrehung begleitet, woraus hervorgeht, daß Konfigurationsänderungen der Untereinheiten stattfinden. Diese Konfigurationsänderungen können für die Irreversibilität der Dissoziation und für die unter bestimmten Ionenstärke- und p_H-Bedingungen beobachteten Aggregationsreaktionen verantwortlich gemacht werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Zuber, H.* (Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg). **Isolierung von Tyrosinpeptiden aus Seidenfibroin. (Angew. Chem. **70**, 656–657, 1958.)

Aus dem in eine wasserlösliche Form übergeführten Seidenfibroin wurde durch Chymotrypsinabbau ein Gemisch kristalliner Polypeptide gebildet, dessen lösliche neutrale Fraktion durch Hochspannungselektrophorese bei $p_H = 1{,}9$ und Papierchromatographie näher untersucht wurde. Es konnten vier kleinere Peptide isoliert werden, deren qualitative und halbquantitative Aminosäure-Bestimmung die Zusammensetzungen Gly_{10-15} Ala_{10-15} Tyr (Peptid 1), Gly_5 Ala_3 Val, Tyr (Peptid 2), Gly_4 Ala_3 Tyr (Peptid 3) und Gly_4 Val_2 Tyr (Peptid 4) lieferte. Eine andere Abbau- und Trennungsmethode führte zu den gleichen Peptiden, woraus nähere Schlüsse über den Aufbau des Fibroins gezogen werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Meedom, B.* (Carlsberg Lab., Chem. Dept., København, Dänemark). **Die Sequenz der 13 Aminosäurereste in der Fraktion A des oxydierten α-Chymotrypsins. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 429 bis 430, 1958.)

Der oxydative Abbau mit Perameisensäure nach *Sanger* liefert drei Fraktionen beim α-Chymotrypsin, deren kleinste, die Fraktion A, aus 13 Aminosäuren besteht. Durch verschiedene Abbaumethoden, den stufenweisen Abbau nach *Edman*, die Carboxypeptidasespaltung, die FDNB-Methode und schließlich die Subtilisinverdauung konnte die Sequenz der Aminosäurereste in der Fraktion A festgestellt werden. Die Aminosäuren sind in der Folge Cy—SO_3H. Gly. Val. (Ala, Pro). Ileu. Val. Pro. Glu-NH_2. Leu. Ser. Gly. Leu angeordnet. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Narita, K.* (Dept. of Chem., Ochanomizu Univ., Tokyo, Japan). **Isolierung von Acetylseryltyrosin aus den Endprodukten der Chymotrypsinverdauung von fünf Stämmen des Tabakmosaikvirus. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 352–359, 1958.)

Acetylseryltyrosin wurde aus den Abbauprodukten der Chymotrypsinverdauung von fünf TMV-Stämmen, nämlich gewöhnlichem TMV, M, J 14 D_I, HR und YA, isoliert. N-Acetylseryltyrosin und N,O-Diacetylseryltyrosin wurden synthetisiert und mit den natürlichen Peptiden auf verschiedene Weise verglichen, wobei sich zeigte, daß das natürliche Acetylpeptid das N-Acetylseryltyrosin ist. In den Chymotrypsinabbauprodukten wurden auch geringe Mengen von Pyroglutamylthreonylglutamin aufgefunden. Dieses Peptid stammt wahrscheinlich vom Glutaminylthreonylglutamin her, das durch die katalytische Wirkung des für die Fraktionierung eingesetzten Ionenaustauscherharzes verändert wurde. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Nygaard, A. P.* (Johan Throne Holst's Inst. f. Ernaeringsforsking, Oslo, Norwegen). **Darstellung und Eigenschaften von Hefe-Milchsäuredehydrogenase. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 450, 1958.)

Einige neue Eigenschaften der Hefe-Milchsäuredehydrogenase, die zum Teil durch die gewählte völlig neue Isolierungs- und Reinigungsmethode des Proteins bedingt sein dürften, werden beschrieben. Die erhaltenen Fraktionen sind von verschiedener Reinheit und zeigen ein verschiedenes Verhalten in Bezug auf Wechselwirkung mit Nukleinsäuren, Aktivität und Fluoreszenz. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Sturtevant, J. M., A. S. Rice* u. *E. P. Geiduschek* (Dept. of Chem., Yale Univ., Inst. for the Study of Metals und Dept. of Chem., Univ. of Chikago, und Dept. of Chem., Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Die Stabilität des helixförmigen DNS-Moleküls in Lösung. (Disc. Far. Soc. **25**, 138–149, 1958.)

Die Stabilität von Desoxyribonukleinsäure wurde in Abhängigkeit von der Änderung von p_H-Wert, Ionenstärke und Temperatur und unter dem Einfluß verschiedener Chemikalien untersucht. Einige neue kalorimetrische Messungen werden mitgeteilt und besprochen. Für die saure Denaturierung wird ein genauer Mechanismus in Übereinstimmung mit den kalorimetrischen und den Daten der Konfigurationsbestimmung angegeben. Der wesentliche Bestandteil besteht in der Öffnung vieler „Spalten", die zum Ablauf der Denaturierung notwendig und wahrscheinlicher ist als eine völlige Auftrennung der Doppelhelix wie ein Reißverschluß. Es wird gezeigt, daß das übliche *Watson-Crick*-Modell, in dem die Wasserstoffbrücken allein verantwortlich für die Stabilität sind, wahrscheinlich nicht völlig korrekt ist. Der mögliche Einfluß der differentiellen Solvatation und einiger anderer Ursachen, die von der Sekundärstruktur herrühren, wird unter Einbeziehung der vorhandenen experimentellen Daten diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Waugh, D. F.* (Dept. of Biol., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Die Wechselwirkungen zwischen α_s-, β- und $\varkappa$-Caseinen bei der Mizellenbildung. (Disc. Far. Soc. **25**, 186 bis 192, 1958.)

Die auffallend stabilen Calciumcasein-Mizellen der Milch enthalten α_s-, β-, $\varkappa$- und m-Caseine und befinden sich im Gleichgewicht mit nicht zentrifugierbaren Teilchen dieser Komponenten in der Lösung. In Abwesenheit von Calcium sind alle Caseine löslich. In einer 0,03-m Ca-Lösung ist α_s-Casein bei allen Temperaturen ziemlich unlöslich, β-Casein bei 0°C löslich, wird jedoch bei Temperaturen über 20°C unlöslich, $\varkappa$- und m-Casein sind löslich. Unter geeigneten Bedingungen können alle diese Arten von Caseinen miteinander in Wechselwirkung treten. Der wichtigste der dabei gebildeten Komplexe enthält 3 Moleküle α_s-Casein und ein Molekül $\varkappa$-Casein. Er ist nahe 0°C unstabil, bei Temperaturen zwischen 25° und 37°C jedoch beständig. Die Bindung von Calcium führt nicht nur zu bei tieferen Temperaturen stabilen Komplexen, sondern auch zur Bildung beständiger α_s- + $\varkappa$-Casein-Mizellen, die β-Casein inkorporieren und damit seine Ausfällung bei höheren Temperaturen verhindern können. Für den α_s-$\varkappa$-Caseinkomplex wird ein Modell vorgeschlagen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Gustavson, K. H.* u. *M. Nestvold* (Garverinäringens Forskninginst., Stockholm, Schweden). **Das Wesen des Neutralsalzeffektes beim Chromgerben. II. Der Einfluß von Kochsalz auf die Reaktion von basischen Chromsulfaten mit Kollagen. (J. Amer. Leather Chem. Assoc. **53**, 589–606, 1958.)

Die Wirkung des Kochsalzzusatzes zu Lösungen basischer Chromsulfate auf die Zusammensetzung und die hydrothermale Stabilität der Chrom-Kollagen-Verbindungen (Chromleder) wird beschrieben. Mit steigender Konzentration der Chlorionen wächst die Affinität des Kollagens zu ihnen an. Stärkere oder schwächere Verdrängung der Sulfationen findet statt. In 4-m Chloridlösungen wird das Sulfat, das in Ionenform an das Kollagen gebunden ist, völlig verdrängt. Die in komplexer Form fixierten Sulfatgruppen lassen sich durch das neutrale Chlorid nicht so leicht abspalten, nur etwa die Hälfte ist ersetzbar. Eine beträchtliche Verschlechterung der hydrothermalen Stabilität des Chromleders ist das charakteristischste Ergebnis der Kochsalzbehandlung. Dieser Zerstörungseinfluß wird wahrscheinlich durch Veränderungen in den Chromkomplexen durch das Eindringen von Chlorionen hervorgerufen, wodurch die proteinvernetzenden und -stabilisierenden Eigenschaften dieser Komplexe herabgesetzt werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Levin, Ö.* (Inst. of Biochem., Univ., Uppsala, Schweden). **Chromatographie des Tabakmosaikvirus und des Kartoffel-X-Virus. (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 33–45, 1958.)

Es wurde eine schrittweise Fraktionierung des Tabakmosaikvirus durch Elution von dem Anionenaustauscher DEAE-Zellulose vorgenommen. Die erhaltenen Fraktionen wurden auf N. tabacum übertragen und erzeugten dort verschiedene Arten von Symptomen. Bei der Untersuchung der Tochtergenerationen des Virus auf den infizierten Pflanzen wurde festgestellt, daß sie physikalische Unterschiede aufweisen.

Die bei den durchgeführten Untersuchungen angewandte chromatographische Technik wurde auch mit gutem Erfolg zur Reinigung des Kartoffel-X-Virus herangezogen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

McPhee, J. R.* (Wool Text. Res. Lab., Commonwealth Scientific. and Ind. Res. Organization Geelong, Australien). **Die Deutung der Eigenschaften von Proteinen in konzentrierten Salzlösungen. (J. Physic. Chem. **62**, 1455–1457, 1958.)

Die Eigenschaften der Proteine, wie Quellung, Löslichkeit, Denaturierung usw., die durch Salzlösungen beeinflußt werden können, kann man einfach als allgemeine Konfigurationsveränderungen auffassen. Bestimmte in Wasser gelöste Ionen, wie etwa das CNS^-- und das J^--Ion, beschleunigen diese Änderungen dadurch, daß die Lösungen einen niedrigen Druck ausüben, bzw. daß die Ionen die Struktur des Wassers „auflockern", so daß das Protein dann Lösungen hoher Ionenstärke enthält. Andere Ionen, z. B. SO_4^{2-}, verhindern oder verzögern diese Strukturänderungen dadurch, daß die Lösungen einen hohen Druck ausüben und das von den Proteinen adsorbierte Wasser keinen Elektrolyten enthält. Diese Folgerungen werden aus Adsorptionsversuchen an Wolle mit einer größeren Anzahl von Salzlösungen gezogen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Hagihara, B., K. Tagawa, I. Morikawa, M. Shin* u. *K. Okunuki* (Dept. of Biol., Fac. of Sci., Univ. of Osaka, Osaka Japan). **Kristallines Cytochrom C. III. Kristallisation von Fisch-Cytochrom C und eine dritte Reinigungsmethode. (J. Biochem. [Japan] **45**, 725–735, 1958.)

Ein neues, als III bezeichnetes Reinigungs- und Kristallisationsverfahren für Cytochrom C aus Fischherzen wird beschrieben. Hierbei wird das Ausgangsmaterial mit Essigsäure behandelt und das Cytochrom bei $p_H = 6{,}0$ bei Abwesenheit von Salzzusätzen extrahiert. Aus den Extrakten wird das Pigment an dem Ionenaustauscher AMBERLITE XE 64 bei $p_H = 6$ adsorbiert und dann nach sorgfältiger Auswaschung des Harzes mit einer Pufferlösung von $p_H = 7$ eluiert. Das eluierte Cytochrom wird dann in ähnlicher Weise wie bei den Methoden I und II weiterbehandelt und in reduzierter Form kristallisiert. Die Methode II eignet sich auch für die Gewinnung von kristallisiertem Cytochrom aus Rinderherzen und Taubenbrustmuskeln. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ise, C. M.* (Florida State Univ., USA). **Die N-terminalen Aminosäuren von α-Casein und die Zusammensetzung von durch Strahlung sterilisiertem Casein. (Diss. Abstr. **19**, 431, 1958; L. C. Card No. Mic 58-2792; Dissertation 1958, 111 S.)

Ziel dieser Untersuchung bildete die Aufklärung der Effekte einer sterilisierenden Strahlungsdosis auf die Aminosäurenzusammensetzung und die Peptidbindungen in einem für die Ernährung bedeutenden Protein, nämlich α-Casein. Man fand, daß folgende in Casein auftretenden Aminosäuren durch 10^6 rep nicht angegriffen werden, dagegen Tyrosin: Arginin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Valin. Durch diese Strahlendosis werden auch die Peptidbindungen des Caseins kaum gespalten. Bei der mikrobiologischen Bestimmung der Arginin-N-Endgruppen fand man, daß der früher durch die DNP-Methode ermittelte Wert von 11 Resten je 10^5 g α-Casein zu hoch ist. Der nunmehr mit der Phenylisothiocyanat-Methode gefundene Wert von 3,6 ± 1,3 Arginin-N-Endgruppen je 10^5 g α-Casein konnte in der Zwischenzeit auch von anderer Seite bestätigt werden. Im Gegensatz zu anderen Autoren fand man jetzt allerdings 7,1 ± 1,5 Lysinreste je 10^5 g des Proteins. Doch wird diese Diskrepanz durch die bei der DNP-Methode auftretenden Schwierigkeiten erklärt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kashiwagi, M.* (Mitsuwa Chem. Lab., Marumiya Comp. Ltd., Terashima, Sumida-ku, Tokyo, Japan). **Oberflächenfilme von physikalisch und chemisch behandeltem Ovalbumin (Dynamische Untersuchungen an Monoschichten. II). (Bull. Chem. Soc. [Japan] **31**, 954–956, 1958.)

Die Eigenschaften von Monoschichten aus durch Säuren, Alkalien und Wärme behandeltem Ovalbumin wurden untersucht durch Messung der zeitlichen Änderungen des Oberflächendruckes, ferner durch Aufnahme der Diagramme für den Oberflächendruck als Funktion des Flächenbedarfs. Man fand, daß die in der angegebenen Weise behandelten Präparate sich vom unbehandelten nativen Protein hinsichtlich ihres Oberflächenverhaltens charakteristisch unterscheiden. Der Prozeß der Oberflächendenaturierung wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kelly, C. A.* (Univ. of Minnesota, USA). **Polarographische Untersuchungen an 2,3-Dimercapto-1-Propanol (BAL) und Reaktivität der Sulfhydryl- und Disulfidgruppen in wärmedenaturiertem Albumin sowie erhitztem und unerhitztem Blutserum. (Diss. Abstr. **19**, 678–679, 1958; L. C. Card No. Mic 58-3544; Dissertation 1958, 159 S.)

Das polarographische Verhalten von BAL wurde im p_H-Bereich 1–11 untersucht. Die Erhitzung von 1%igen Lösungen von Albumin bei $p_H = 7$ während 3 Std. bei 70° bei Gegenwart oder Abwesenheit verschiedener Salze hat keinen Einfluß auf den Gehalt an reaktionsfähigen Sulfhydrylgruppen (0,67). Die Oxydationsgeschwindigkeit für die Sulfhydrylgruppen durch Sauerstoff ist für erhitztes Albumin p_H-abhängig (verläuft schneller bei $p_H = 9$ als bei $p_H = 7$). Nach zweistündiger Einwirkung des Oxydationsmittels ist der Gehalt an reaktiven Sulfhydrylgruppen 0,20 Mol und bleibt dann konstant. Der Gehalt an reaktionsfähigen Disulfidgruppen ist im Falle 1%iger Albuminlösungen bei Erhitzung auf 70° während 3 Stunden im p_H-Bereich 7–9 p_H-unabhängig (etwa 6 Mole Disulfid je Mol Albumin von 18 möglichen). Unterhalb $p_H = 7$ ist der Gehalt an reaktionsfähigen Disulfidgruppen bei Erhitzung wesentlich geringer. Reaktive Disulfidgruppen des Albumins sind bei Erhitzen unterhalb 70° bei $p_H = 7$ kaum feststellbar. Je höher die Erhitzungstemperatur ist (bis zu 100°), desto eher werden reaktionsfähige Disulfidgruppen gebildet. Bei Gegenwart von Salzen, mit Ausnahme von Natriumsulfit, nimmt der Gehalt an reaktiven Disulfidgruppen bei Erhitzung des Albumins bei $p_H = 7$ und 80° ab. Durch Natriumsulfid wird unter den gleichen Bedingungen eine Erhöhung des Gehaltes an reaktiven Disulfidgruppen erreicht (etwa 7 Mol Disulfid je Mol Albumin), ebenso auch ein Anstieg ihrer Bildungsgeschwindigkeit. Die Viskosität von Albuminlösungen ändert sich kaum beim Erhitzen, außer, wenn zwei Äquivalente an Silberionen im Medium vorliegen. Verdünntes Serum verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie Albuminlösungen, was hauptsächlich auf seinen Albumingehalt zurückzuführen ist. Auf der Basis der Differenz an reaktiven Sulfhydryl- und Disulfidgruppen zwischen normalem und dem Serum von Krebskranken wurde ein klinischer diagnostischer Test auf Krebs entwickelt. Die Kriterien sind folgende: sämtliche Seren, die je 100 ml weniger Sulfhydrylgruppen enthalten als 5 mg Cystein und weniger reaktive Disulfidgruppen, als 110 mg Cystin entsprechen, sind krebsverdächtig, während diejenigen, die höhere Werte aufweisen, als gesund zu betrachten sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Madorsky, S. L., V. E. Hart* u. *S. Straus* (Natl. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Pyrolyse von Zellulose im Vakuum. (J. Res. nat. Bur. Standards **56**, 343–354, 1956.)

Drei verschiedene Zellulosesorten, nämlich Baumwolle, Baumwollehydrozellulose und Viskose-Reyon wurden rein und imprägniert mit Na_2CO_3 oder NaCl bei 250° bis 397° im Hochvakuum pyrolysiert. Bei der Hydrolyse im Massenspektrometer und durch Aufnahme der IR-Absorption fand man, daß die flüchtigen Fraktionen in der Hauptsache aus CO, CO_2, Wasser und Laevoglucosan (Teer) bestanden, während der Rest verkohlt war. Durch die Imprägnierung mit Salzen wurde eine Verringerung der Teerausbeute erreicht, während CO, CO_2, W. u. C in größerer Menge anfielen. Durch Bestimmung des Gewichtsverlustes wurden die Abbaugeschwindigkeiten im Temperaturintervall 245° bis 305° für die einzelnen Proben bestimmt. Bei den reinen Zellulosepräparaten erfolgte der Gewichtsverlust zwischen 13 und 23% am schnellsten, dann trat bis zur vollständigen Verkohlung eine allmähliche Verlangsamung ein. Die imprägnierten Proben verloren zunächst sehr schnell an Gewicht, um nach kurzer Zeit mit verlangsamter Geschwindigkeit bis zur Verkohlung weiter abgebaut zu werden. Für den thermischen Abbau der reinen Zellulosen sind höhere Beträge der Aktivierungsenergie notwendig als im Falle der mit Salzen imprägnierten Proben. Das unterschiedliche Verhalten der imprägnierten Proben ist möglicherweise auf katalytische Effekte der Salze auf die Dehydrierung und Spaltung von Bindungen inner- und außerhalb der Ringe der Zellulosekette zurückzuführen. wodurch höherer Ertrag an Wasser, CO_2 und CO auf Kosten von Laevoglucosan eintritt und der Abbau zumindest am Anfang wesentlich rascher erfolgen kann. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*O'Meara, D. u. G. N. Richards (Brit. Rayon Res. Assoc., Heald Green Labs., Wythenshawe, Manchester, 22, Großbritannien). **Alkalischer Abbau von Polysacchariden. V. Perjodat-oxyzellulose.** (J. Chem. Soc. 1958, 4504–4508.)

Entsprechend dem alkalischen Abbau einfacher Analogen wurde nunmehr derjenige von Perjodat-Oxylzellulose untersucht. Die Tatsache des Auftretens von Glykol- und -α,γ-dihydroxybuttersäure als die wesentlichen löslichen sauren Produkte wird als Beweis dafür angesehen, daß die primäre Spaltung des Polymers hauptsächlich durch Freisetzung von β-Alkoxycarbonyl an der $C_{(5)}$-O-Gruppe der ursprünglichen Anhydroglucose-Einheit eintritt. Einige Hinweise lassen auch vermuten, daß eine *Cannizzaro*sche Umlagerung unter Bildung saurer Polysaccharide eintritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Polonovski, J., G. Levy u. Wald (Lab. de Chimie biol., Fac. de Méd., 45, rue des Saint-Pères, Paris, Frankreich). **Wirkung von Saponiumsalzen auf die Serumproteine. V. Fällung von Siderophillin und von Serummucoid-α 1. (Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 1319–1323, 1958.)

Siderophillin, das nach Zusatz von Cephirollösungen als letztes ausfallende Serumprotein, läßt sich unter Ausnutzung dieser Eigenschaft in großer Reinheit isolieren. Das Serummucoid-α 1, von dem diese Substanz in der Regel begleitet ist, läßt sich nach dieser Fällung nachträglich leicht abtrennen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schuster, H. u. G. Schramm (Max-Planck-Inst. f. Virusforsch., Tübingen). **Bestimmung der biologisch wirksamen Einheit in der Ribonukleinsäure des Tabakmosaikvirus auf chemischem Wege. (Z. Naturforsch. **13b**, 697–704, 1958.)

Die infektiöse Ribonukleinsäure des Tabakmosaikvirus (TMV) wurde durch HNO_2 ohne Spaltung der Nukleotidkette desaminiert. Diese Umwandlung wurde quantitativ verfolgt, indem man nach der Hydrolyse der Ribonukleinsäure die Menge der umgesetzten Purine und Pyrimidine chromatographisch bestimmte. Durch die Einwirkung der HNO_2 entstand aus Adenin Hypoxanthin, aus Guanin Xanthin und aus Cytosin Uracil. Die Reaktionsgeschwindigkeit für diese Umwandlungen wurde bestimmt. Gleichzeitig wurde die Inaktivierung der Ribonukleinsäure auf biologischem Wege verfolgt. Man fand, daß bereits das gesamte Molekül der Nukleinsäure inaktiviert wird, sobald Desaminierung an einem einzigen Nukleotid von 3300 durchgeführt wird. Da die Ribonukleinsäure des TMV mit einem Mol.-Gew. von rund 2×10^6 aus insgesamt 6000 Nukleotiden besteht, bedeutet dies, daß mindestens die Hälfte aller Nukleotide für die biologische Wirkung notwendig sind. Es scheint möglich, daß die Änderung mancher Nukleotide eher zu einer Mutation als zur Inaktivierung führt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Tashiro, Y. (Dept. of Physiol., Fac. of Med., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Untersuchungen über Ribonukleoprotein-Teilchen. III. Einige physikalisch-chemische Eigenschaften und der Abbau durch Ribonuklease und Trypsin von Ribonukleoprotein-Teilchen der Mikrosomen. (J. Biochem. [Japan] **45**, 803–813, 1958.)

Einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Ribonukleoprotein-Teilchen, die durch Natriumdesoxycholat aus den Mikrosomen der Rattenleber isoliert waren, wurden bestimmt, ferner diese Teilchen mit Ribonuklease und Trypsin zur Aufklärung ihrer inneren Struktur gespalten. Turbidometrisch wurde der isoelektrische Punkt zwischen $p_H = 3{,}2$ und $p_H = 3{,}6$ ermittelt. Im p_H-Bereich zwischen 2 und 9 blieben diese Teilchen stabil und dissoziierten nicht in ihre makromolekularen Komponenten. Unterhalb $p_H = 2$ wurde allerdings ziemlich viel Protein aus den Teilchen in Freiheit gesetzt. Durch 20 Minuten dauernde Bebrütung mit Pankreas-Ribonuklease bei 37° konnten etwa 80 bis 85% der Ribonukleinsäure aus den Teilchen entfernt werden. Dabei nahm die Trübung der Lösung beträchtlich zu, wahrscheinlich bedingt durch die gegenseitige Aggregation der Teilchen. Durch Trypsin konnten etwa 30 bis 50% des Proteins der Teilchen innerhalb 20 Minuten bei 37° gespalten werden. Der gegen Ribonuklease widerstandsfähige Nukleinsäurekern konnte durch Zentrifugierung bei 105000 g innerhalb von 120 Minuten zur Sedimentation gebracht werden. Dies läßt vermuten, daß es sich bei diesem Nukleinsäurekern wahrscheinlich nicht um ein kleines Polynukleotid handelt, wie von *Novikoff* vermutet wurde, sondern um ein makromolekulares, das entweder von Protein umgeben ist, wie im Falle des Tabakmosaikvirus, oder stark mit basischen Proteinen verbunden, wie im Falle der Komplexe aus Nukleinsäure und Protamin. Durch Trypsin wurden die Teilchen in kleinere Einheiten zerlegt. die durch die gleichen Zentrifugalkräfte nicht sedimentierten. Die Proteinkomponente des Ribonukleoproteins verband sich leicht mit Hefe-Ribonukleinsäure, und die Kombination aus beiden bewirkte einen Trübungsanstieg im sauren Gebiet ($p_H = 2$ bis $p_H = 5$), eine Trübungsabnahme im neutralen Gebiet ($p_H = 6$ bis $p_H = 8$). Aus den Ergebnissen folgert man, daß ein beträchtlicher Teil der Ribonukleinsäure an der Oberfläche der Teilchen vorliegen muß und diesen eine negative Ladung verleiht, die wahrscheinlich die wesentlichste Ursache für ihre Stabilität bildet. Weiter ist sicher, daß im Kern der Teilchen stabiles Nukleoprotein vorliegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Turner, J. E. (Indiana Univ., USA). **Struktur-untersuchungen an Proteinen. (Diss. Abstr. **19**, 435, 1958; L.C. Card No. Mic 58-2943; Dissertation 1958, 110 S.)

Drei wesentliche Merkmale der Proteinstruktur wurden näher untersucht, nämlich: (1) Die durch Disulfidbrücken gekoppelten Peptiduntereinheiten, (2) γ-Glutaminreste, (3) die Oberflächenladung einiger globulärer Protein-Molekeln.

Die Gegenwart von durch Disulfidbrücken gekoppelten Peptid-Untereinheiten wurde durch Bestimmung der Molekulargewichte vor und nach der Spaltung der SS-Brücken verfolgt. Diese Spaltung wurde durch Reaktion mit Perameisensäure, bzw. Natriumsulfit durchgeführt, als Meßmethode diente die Lichtstreuung. Man fand, daß Rinderserumalbumin, Rinder-γ-globulin, Pepsin, Ovalbumin und Edestin keine Peptiduntereinheiten mit SS-Brücken besitzen. Weiter wurde auch nach einem speziellen Typus von Disulfidbindungen gesucht, der durch ein Cystinmolekül mit freier Aminogruppe charakterisiert ist. Solche Cystinreste lassen sich durch Dinitrophenylierung nachweisen. Von 18 untersuchten Proteinen fand sich ein solcher N-terminaler Halb-Cystin-Rest lediglich in Chymotrypsin und Pferdeserumalbumin.

An Beispielen von Modellverbindungen konnte gezeigt werden, daß α-Glutaminreste α-Glutamyl-

Hydrazide bilden, γ-Glutamylreste dagegen γ-Glutamyl-Hydrazide, wenn Hydrazinolyse durchgeführt wird. An einem von 15 untersuchten Proteinen konnte ein γ-Glutamylrest nachgewiesen werden. Durch dieses experimentelle Ergebnis konnte die Vermutung einer Reihe früherer Autoren über die Existenz solcher Reste in bestimmten Proteinmolekeln nicht bestätigt werden.

Die Oberflächenladung der globulären Proteine wurde mittels eines großen Gegenions untersucht, das nicht in das Innere der Proteinmolekel eindringen konnte. Die Anzahl der anionischen Gruppen auf der Oberfläche von Ovalbumin, Edestin, und den Serumproteinen wurde mittels des großen Salmin-Kations ermittelt. Es zeigte sich, daß natives Serumalbumin im p_H-Bereich zwischen 2 und 10 mit Salmin keine unlöslichen Komplexe bildet, native Serumglobuline und Edestin zeigten dagegen Komplexbildung im p_H-Bereich zwischen 6 und 11. Wärmedenaturiertes Serumalbumin und Serumglobuline banden mehr Salminmolekeln als die nativen Proteine. Bei den p_H-Werten 6, 8 und 10 wurden zwischen 1 und 39 Salminmolekeln pro Molekel Protein bei den untersuchten Präparaten gefunden. Lösliche Komplexe zwischen Salmin und Proteinen wurden durch Lichtstreuung und Elektrophorese untersucht. Rinderserumalbumin bildete einen löslichen Komplex mit Salmin bei $p_H = 8{,}6$ und bei höherer Alkalität, bei $p_H = 5{,}6$ konnte allerdings kein solcher Komplex nachgewiesen werden. Nach den experimentellen Beobachtungen und den Ergebnissen früherer Autoren wird geschlossen, daß die Serumglobuline eine negativ geladene Oberfläche besitzen, das Serumalbuminmolekül dagegen eine positiv geladene Oberfläche hat. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bryce, W. A. J., J. M. G. Cowie, C. T. Greenwood* u. *I. G. Jones* (Dept. of Chem., Univ., Edinburgh, Schottland, Großbritannien). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an Stärken. 15. Wirkung von β-Amylase auf Glycogen, festgestellt aus der Molekulargewichtsverteilung. (J. Chem. Soc. **1958**, 3558–3563.)

Die während der Einwirkung von β-Amylase auf Glycogen eintretenden Veränderungen in der Molekulargewichtsverteilung wurden durch Analyse der bei Ultrazentrifugierung von nativem Glycogen und zwei Dextrinen erhaltenen Sedimentationsdiagramme untersucht. Die sich für das β-Grenz-Dextrin einstellende Verteilung läßt vermuten, daß sämtliche in der Probe vorliegenden Glycogenmolekeln unabhängig von ihrem Molekulargewicht im gleichen Umfange hydrolysiert werden. Die Prüfung des Dextrin-Zwischenkörpers zeigte, daß während der β-Amylolyse ein solcher Mechanismus am wahrscheinlichsten ist, der den Abbau sämtlicher Disaccharidmoleküle in gleichem Umfange voraussetzt. Die Bedeutung dieser Ergebnisse wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barbu, E.* u. *M. Joly* (Inst. Pasteur, Paris, Frankreich). **Verhalten von Teilchen der Desoxyribonukleinsäure in Lösung. III. Wirkung verschiedener physikalischer Faktoren. Allgemeine Diskussion der Ergebnisse. (J. Chim. Phys. **55**, 799–814, 1958.)

Durch Messung von Strömungsdoppelbrechung und Viskosität verdünnter Lösungen wurden die Modifikationen untersucht, die Teilchen von Desoxyribonukleinsäure bei der Wärmedenaturierung, durch Einwirkung von Säuren und Alkalien erfahren, ebenso die Strukturänderungen, die durch Anwendung sehr hoher hydrostatischer Drucke oder sehr hoher Geschwindigkeitsgradienten entstehen. Dabei zeigte es sich, daß bei einer großen Anzahl der Fälle es sich bei den eintretenden Veränderungen an den Partikeln in erster Näherung um „Alles-oder-Nichts"-Reaktionen handelt. Im allgemeinen sind es zunächst die kleinsten Teilchen, die sich als am empfindlichsten gegen die verschiedenen Einwirkungen erweisen.

Die hauptsächlichsten Schwierigkeiten werden diskutiert, die dann auftreten, wenn man aus den Ergebnissen physikalischer Messungen an Lösungen zu präzisen Aussagen über Form und Dimensionen der Desoxyribonukleinsäure-Molekeln gelangen will. Strukturmodelle werden diskutiert und ihre Übereinstimmung mit den beobachteten Eigenschaften geprüft. Dabei ergeben sich eine Reihe von Tatsachen, deren quantitative Deutung bis jetzt noch nicht gelingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Elliot, A., W. E. Handy* u. *B. R. Malcolm* (Res. Lab., Lower Cookham Rd., Maidenhead, Berks, Großbritannien). **Optische Rotation und Infrarotspektren einiger Polypeptid- und Proteinfilme. (Disc. Far. Soc. **Nr. 25**, 167–172, 1958.)

Durch die Verfeinerung der Technik ist die Dispersion der optischen Rotation von festen Filmen im sichtbaren und nahen ultravioletten Bereich der Messung zugänglich geworden. Für eine Reihe von Polyanalinen mit verschiedenen Verhältnissen an *d*- und *l*-Gliedern, für die Natrium- und Kaliumsalze der Poly-l-Glutaminsäure, und für einige Proteinfilme wurden derartige Messungen durchgeführt. Die Polyalaninfilme zeigten die charakteristische Dispersion der α-Helix, während sie bei den anderen untersuchten Substanzen vollständig fehlte. Aus den Infrarotspektren aller Filme lassen sich Carbonylabsorptionsbanden bei 1660 cm^{-1} feststellen. Es ist deshalb ohne weiteres verständlich, daß trotzdem 2 oder mehr verschiedene Konfigurationen der Polypeptidkette auftreten. Bei *Bombyx*seidefilmen, die aus wäßriger Lösung ausgefällt werden, wäre eine unsystematisch aufgebaute Spirale anzunehmen.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Warner, R. C.* u. *M. Levy* (Dept. of Biochem., New York Univ., Coll. of Med., N.Y., USA). **Die Denaturierung von Rinderplasmaalbumin. II. Isolierung von Zwischenprodukten und Mechanismus der Reaktion beim p_H-Wert 7. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5735–5744, 1958.)

Die Geschwindigkeitskonstanten der Denaturierung von Plasmaalbumin im p_H-Gebiet zwischen 4 und 12 wurden mit Löslichkeitsmethoden bestimmt. Bei der weiteren Untersuchung der Kinetik der Reaktion durch geeignete Wahl der Löslichkeitsbedingungen war festzustellen, daß dem eigentlichen Aggregationsprozeß andere Reaktionen vorausgehen. In Bezug auf die Proteinkonzentration gehorcht die Anfangsreaktion einem Zeitgesetz 1. Ordnung, die Geschwindigkeit der Denaturierung nimmt jedoch bald stark ab. Durch Ultrazentrifugen- und Löslichkeitsuntersuchungen konnten die Existenz verschiedener Denaturierungsstufen nachgewiesen und die Eigenschaften der Zwischenprodukte bestimmt werden. Titrationsanalysen des SH-Gehalts und Versuche mit SH-Gruppenreagentien lassen den Schluß zu, daß die

Denaturierung durch einen innermolekularen Sulfhydryl-Disulfidaustausch eingeleitet wird. Gestützt auf die Untersuchungsbefunde der Kinetik der Denaturierung wird ein Schema vorgeschlagen, in das sich die einzelnen Zwischenstufen einordnen lassen. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Kolthoff, I. M.* u. *B. R. Willeford*, jr. (School of Chem. Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Die Wechselwirkung von Kupfer (II) mit Rinder-Serum-Albumin. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5673–5678, 1958.)

Mit Hilfe rotierender Platin- und Quecksilbertropfelektroden kann natives Rinderserumalbumin amperometrisch mit Kupfer(II) titriert werden. Am Ende der Titration ist gerade 1 Mol Kupfer pro Mol Albumin aufgenommen worden, wobei als sicher gilt, daß die Sulfhydrylgruppe nicht mit dem Kupferion reagiert hat. Ähnlich stabile Komplexe bildet Nickel(II) mit Serum-Albumin. Bei Denaturierung mit Guanidin-HCl bleibt die reaktionsfähige Gruppe voll erhalten; ein Überschuß von Cu^{++} oxydiert die SH-Gruppen jedoch zu Disulfid, eine Reaktion, die bei nativem Albumin nicht beobachtet wurde. Sulfhydryl kann aber auch beim nativen Molekül mit Sauerstoff oxydiert werden, wenn mindestens 1 Mol Kupferionen pro Mol Protein bei der Reaktion zugegen sind. Die Arbeit liefert die Grundlagen für eine schnelle und spezifische Bestimmungsmethode von Albumin im Blutserum.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Narasinga Rao, M. S.* u. *G. Kegeles* (Dept. of Chem. of Clark Univ., Worcester, Mass. USA). **Ultrazentrifugenuntersuchungen über die Polymerisation von α-Chymotrypsin. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5724–5729, 1958.)

Ultrazentrifugenstudien wurden mit Chymotrypsin in Phosphatpuffer bei $p_H = 6{,}2$ durchgeführt und das Molekulargewicht als Funktion der Proteinkonzentration nach der *Archibald*-methode bestimmt. Die Meßergebnisse können interpretiert werden unter der Annahme: a) daß Monomere und Dimere in der konzentrierten Lösung vorkommen, b) außerdem auch noch trimere Polymerisate auftreten. Die Gleichgewichtskonstanten und die freie Energie der Depolymerisation wurden für die beiden möglichen Fälle berechnet. Obwohl mindestens zwei Komponenten des Reaktionsgemisches nebeneinander vorkommen, konnte nur eine Spitze in der Ultrazentrifugenkurve beobachtet werden. Auf Grund einer Theorie von *Gilbert* wurde die gleichzeitige Existenz von Monomeren, Dimeren und Trimeren bewiesen und die Gestalt der beobachteten Kurve mit nur einer Spitze in Übereinstimmung mit der Theorie gedeutet. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Foss, J. C.* u. *L. H. Reyerson* (School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Die Adsorption von Wasserdampf an lyophilisierter Ribonuklease. (J. Physic. Chem. **62**, 1214–1216, 1958.)

Adsorptionsisothermen der Adsorption von Wasserdampf an Ribonuklease wurden gemessen und daraus die Entropie und Enthalpie des Vorgangs berechnet. Bei 5,8% adsorbierten Wassers wurde eine monomolekulare Oberflächenbedeckung gefunden. Die Ergebnisse werden kurz diskutiert und Rückschlüsse auf die Strukturänderungen des Proteins gezogen. *G. Rümmler* (Frankfurt a. M.)

Kraut, J.* (Dept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Die Bestimmung der Gestalt des Chymotrypsinogenmoleküls durch Röntgenbeugung. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 265–270, 1958.)

Es wurde die Gestalt von α-Chymotrypsinogen-Molekülen vom Typ D mit der Methode der Röntgenbeugung untersucht. Eine Modellstruktur, die einen annähernd sphärischen Bau des Moleküls mit einem Radius von 21 Å zur Grundlage hat, wird den gemessenen Werten gerecht. Durch Kombination der Modellvorstellungen mit den beobachteten Amplituden wurde eine dreidimensionale *Fourier*-Karte berechnet. Man gelangt zu einem ungefähren Bild der Oberflächengestalt des Moleküls.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Liener, J. E.* (Dept. of Agricult. Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). **Chromatographische Untersuchung von Acetyltrypsin während der Autolyse und des fermentativen Abbaus durch Carboxypeptidase und Aminopeptidase. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 252–258, 1958.)

Es wird durch Chromatographie an einer Anionenaustauschersäule gezeigt, daß Acetyltrypsin nur zu einem Drittel aus einer aktiven Komponente besteht, die bei der in Gegenwart von Calciumionen stattfindenden Autolyse in ihrer enzymatischen Aktivität und ihrer molekularen Einheitlichkeit erhalten bleibt, während vom inerten, wahrscheinlich denaturierten Restprotein 10 bis 15 Aminogruppen in 48 Stunden freigesetzt werden. Durch Zusatz von CPase und LAPase können sogar 90 Aminogruppen abgespalten werden.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Schöberl, A.* (Chem. Inst. Tierärztl. Hochsch. Hannover). **Thiolophile Substanzen in der Eiweiß- und Enzymchemie. (Angew. Chem. **70**, 646–650, 1958.)

Nach einem Überblick und der Zusammenstellung der bekannten thiolophilen Substanzen werden die Ergebnisse von Versuchen mit N-substituierten Maleinimiden und mit Vinylsulfonen mitgeteilt. Als Modellreaktion wird die Reaktion dieser Substanzen mit Cystein verwendet, deren Kinetik untersucht wird. Aber auch die in Haarkeratinen neu erzeugten SH-Gruppen ließen sich blockieren, was besonders im Hinblick auf die Bestimmung von SH- und SS-Gruppen nebeneinander von Bedeutung ist; in Schafwolle ergibt Divinylsulfon Vernetzungen. Die beiden Substanzen hemmen die Aktivität von Bernsteinsäuredehydrase.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Elias, H.-G.* (Inst. für chemische Technol. der T.H. München). **Über extrem große Makromoleküle III. Lichtstreuung, Extinktion und Mehrfachstreuung von Dextranlösungen. (Makromol. Chem. **27**, 192–217, 1958.)

Untersucht wird die Bestimmung von Molekulargewicht, Moleküldurchmesser und des zweiten Virialkoeffizienten bei nativen Dextranen (Molekulargewicht 10^8–10^9) in stark getrübten Systemen durch Lichtstreuung und Extinktion. Da die Teilchendimensionen in der Größenordnung der Wellenlänge des eingestrahlen Lichts liegt, erhält man übereinstimmende Werte nur durch Korrektur der Mehrfachstreuung und des Verdünnungseffektes. Zur Bestimmung des Gewichts und der Dimension von Molekülen aus Streulichtmessungen genügt es, nur den Verdünnungseffekt auszuschalten. Zur Er-

mittlung des zweiten Virialkoeffizienten ist dagegen die Mehrfachstreuung zu korrigieren. Bei Extinktionsmessungen sind beide Effekte auszuschalten durch Extrapolation der Extinktion auf die Küvettenlänge Null. Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Wellenlängenexponenten nach *Debye* und *Cashin*. Die Bestimmung des 2. Virialkoeffizienten ist sehr unsicher. Andere Methoden (*Tyndall*, *Mie*-Theorie) sind nicht verwendbar, da native Dextrane nicht monodispers, sondern Knäuelmoleküle mit endlicher Molekulargewichtsverteilung sind.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Erlander, S. R.* u. *D. French* (Dept. of Chem. Iowa State Coll., Ames, Ia., USA). **Saure Hydrolyse und Molekulargewichte von Amylopektin und Glycogen verschiedener Maisarten. (J. Polymer Sci. **32**, 291–316, 1958.)

Amylopektinproben wurden aus reifen und unreifen „sweet", „dent" und „waxy" Arten von Maisstärke durch Behandlung der Stärkeproben mit 6-molarer Lithiumbromid- oder gepufferten Amylalkohollösungen erhalten. Verzweigungsgrad, Molekulargewichte und Gyrationsradien werden für diese Amylopektine bestimmt. Die Maisamylopektine und eine unreife „sweet corn" Glycogenprobe wurden bei der verwendeten Rückflußtemperatur hydrolysiert. Die Bestimmung der Gewichtsmittelwerte des Molekulargewichtes von verschiedenen Proben, die zu verschiedenen Zeitintervallen entnommen worden waren, zeigt, daß sich Glycogen und Amylopektin wie statistisch gebildete Polymere verhalten. Eine Untersuchung der Hydrolysengeschwindigkeit führt zu dem Ergebnis, daß die großen Moleküle in allen Maisamylopektinen und Glycogenen aus chemischen Aggregaten zu je vier bestehen. Ein Vergleich der Eigenschaften einer „sweet corn" Glycogenprobe und einer unreifen „sweet corn" Amylopektinprobe zeigt, daß Glycogen eine Vorstufe der Stärke ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Jones, D. W.* (British Rayon Res. Association, Heald Green Labs., Wythenshawe, Manchester, Großbritannien). **Kristalline Modifikationen der Zellulose. 3. Mitteilung. Einführende Versuche über mögliche Kristallstrukturen. (J. Polymer Sci. **32**, 371–394, 1958.)

Unter der Annahme von β-Glucoseresten von Standard-Sesselform werden maßstäbliche Modelle für eine stereochemische Untersuchung der Zellulosekette beschrieben. Zur Abschätzung der Gültigkeit werden Infrarotangaben über Wasserstoffbrücken und Intensitätsdaten für die stärksten Äquator- und Meridian-Röntgenreflexe herangezogen. Die von *Meyer* und *Misch* veröffentlichten Strukturvorschläge entsprechen nicht den hier aufgestellten Kriterien. Einige vollständig durch Wasserstoffbrücken verknüpfte Strukturen, die wahrscheinlich die Grundlage der höchstgeordneten Bereiche in Zellulose bilden, werden diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Mann, J.* u. *H. J. Marrinan*, (British Rayon Res. Association, Wythenshawe, Manchester, Großbritannien). **Kristalline Modifikationen der Zellulose. 2. Mitteilung. Versuche mit planpolarisierter Ultrarotstrahlung. (J. Polymer Sci. **32**, 357–370, 1958.)

Die Banden, die durch Strecken von OH-Gruppen in Zellulose hervorgerufen werden, wurden unter Verwendung planpolarisierter Infrarotstrahlung untersucht. Die Spektren zeigen, daß in den drei bekannten kristallinen Modifikationen der Zellulose einige OH-Gruppen in Winkeln zur Kettenlänge liegen, die viel kleiner als 55° sind, während andere OH-Gruppen in Winkeln oberhalb 55° liegen. Es wird daraus geschlossen, daß die ersteren Gruppen an intramolekularen Wasserstoffbindungen teilnehmen. In allen drei Modifikationen sollen Äthersauerstoffatome an der Wasserstoffbindung beteiligt sein. Die Symmetrie in der Zellulosekette und die Beziehung zwischen zwei Ketten werden in Bezug auf die Anzahl erkennbarer OH-Gruppen diskutiert. Strukturen, die mit den infraroten Daten und den stereochemischen Betrachtungen übereinstimmen, werden angeführt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Peebles, L. H.*, jr. (Res. and Developm. Div., The Chemstrand Corp., Decatur, Ala., USA). **Verzweigung in Polyacrylnitril. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5603–5607, 1958.)

Molekulargewichte, die aus der inneren Viskosität bestimmt wurden, werden für niedrige Molekulargewichtsfraktionen eines Polyacrylnitril-Polyvinylacetat-Copolymeren mit einem Gehalt von weniger als 10% Vinylacetat angegeben. Die Werte stimmen mit der Molekulargewichtsgleichung für Polyacrylnitril von *Cleland* und *Stockmayer* besser überein als mit anderen publizierten Gleichungen. Die höheren Molekulargewichtsfraktionen folgen nicht der *Cleland-Stockmayer*-Gleichung. Lichtstreuungsmessungen und osmometrische Versuche zeigen, daß das Polyacrylnitril und das Copolymere eine weitgestreute Molekulargewichtsverteilung besitzen. Von dem löslichen Polymeren kann ein Mikrogel durch Ultrazentrifugieren sehr verdünnter Lösungen abgetrennt werden. Nach Abtrennen des Mikrogels weichen die Fraktionen mit hohem Molekulargewicht immer noch von der Molekulargewichtsgleichung ab, woraus man auf eine Verzweigung des Polymeren schließen kann.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Pierre, L. E. S.* u. *H. A. Dewhurst* (General Electric Company, Res. Lab., Schenectady, N.Y., USA). **Über die Einwirkung von Sauerstoff bei der Bestrahlung von Polyäthylen. (J. chem. Phys. **29**, 241–242, 1958.)

Unter Verwendung einer speziellen Hochdruckbestrahlungszelle wurde der Einfluß von Sauerstoff bei Drucken über 1 atm. auf das Verhalten von bestrahltem Polyäthylen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß Sauerstoff die normale Kettenverknüpfungsreaktion während der Bestrahlung von Polyäthylen hemmt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Williams, T. F., H. Matsou* u. *M. Dole* (Dept. of Chem., Northwestern Univ. Evanston, Ill., USA). **Die Verzögerung der Kristallisation von Polyäthylen nach Gamma-Bestrahlung. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2595–2596, 1958.)

Die Beobachtung, daß Polyäthylen nach einer Bestrahlung mit einer Dosis unterhalb 29×10^{20} e. V. g.$^{-1}$ bei Zimmertemperatur eine geringere Kristallisationsfähigkeit aufweist, wurde von den Autoren bestätigt. Mit Hilfe zweier Infrarotabsorptionsbanden wird der Gehalt an amorpher Substanz bestimmt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Blechinger, F. (Mannheim). **Über die Reaktionen der Methyl- und Carboxymethylzellulosen.** (Adhäsion 2, 193–196, 1958.)

Es werden Nachweismethoden für Methyl- und Carboxymethylzellulosen aus der Literatur zusammengestellt, ausführlich beschrieben und diskutiert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

*Leger, A. E., J. C. Hyde u. H. Sheffer (Defence Res. Chem. Labs., Ottawa, Canada). **Lichtstreuungsuntersuchungen am Aluminiumdistearat.** (Can. J. Chem. **36**, 1584–1595, 1958.)

Aus Lichtstreuungsmessungen an Aluminiumdistearat in verdünnter Benzollösung läßt sich auf das Vorliegen eines linearen Moleküls von der Form eines statistischen Knäuels schließen. Diese Annahme wird außerdem gestützt durch die aus Viskositätsbestimmungen ermittelten Molekulargewichte, die Konstanz des Verhältnisses zwischen Molekulargewicht und Quadrat des Gyrationsradius, den Wert Φ in der *Flory*schen Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht, ferner durch die gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Werten für die Einheiten in der polymeren Kette. Für letztere Größe wurden 4,46 Å berechnet.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Voigt, J. (Lab. f. Kunststoffe d. Deutschen Akad. d. Wiss., Berlin, Berlin-Adlershof). **Über die photochemische Isomerisierung von Malein- und Fumarsäureresten in Polyestern.** (Z. phys. Chem. **209**, 255–259, 1958.)

Der Zeitverlauf der photochemischen Isomerisierung in Polyestern aus Malein- bzw. Fumarsäure und Glykol wurde polarographisch verfolgt. Als Modellsysteme dienten vier verschiedene Fumar/Maleinsäure-Polyester, deren alkoholische Komponenten Hexandiol bzw. Äthylenglykol waren und die sich durch wechselndes Mengenverhältnis der stereoisomeren Säurereste unterschieden. Man fand, daß diese Substanzen bei UV-Bestrahlung im reinen Zustand das Bestreben zeigen, mit merklicher Geschwindigkeit einen stationären Zustand einzustellen, der weitgehend auf Seiten der Maleinsäure liegt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Yang, J. T. (Res. and Development Div., American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Nicht-Newtonische Viskosität von Poly-γ-benzyl-L-glutaminat-Lösungen.** (J. Amer. chem. Soc. **80**, 1783–1788, 1958.)

Die Viskosität eines Präparates von Poly-γ-benzyl-L-Glutaminat (Gewichtsmittelwert des Molekulargewichtes: 208 000; Zahlenmittelwert: 160 000) wurde als Funktion der Scherspannung τ (bis zu 10^5 Dyn/cm²) in m-Cresollösungen bestimmt, in denen des Polypeptid stäbchenförmige α-Helices bildet, ferner in Dichloressigsäure, wo seine Molekeln wahrscheinlich die Form statistischer Knäuel haben. Sein nicht-*Newton*isches Verhalten oberhalb des kritischen Wertes von τ hing deutlich von der Konfiguration des Poly-γ-benzyl-L-glutaminats ab. Die Viskositätszahl war bei den höchst erreichbaren τ-Werten für die Stäbchenform geringer als $^1/_{10}$ des Betrages bei $\tau = 0$; bei den Knäueln betrug sie jedoch unter gleichen Bedingungen noch 50%. Die Theorien von *W. Kuhn* u. *H. Kuhn*, *Kirkwood* u. a. und *Saito* für starre Stäbchen oder Ellipsoide konnten bestätigt werden. Eine neue Methode zur Bestimmung der Rotationsdiffusionskonstanten und damit der Länge der starren Teilchen wurde entwickelt, die auch auf gut gefärbte Lösungen anwendbar ist. Da sich die Kurven der funktionellen Darstellung von η_{sp} gegen τ für die beiden Formen in vergleichbaren Konzentrationen schneiden, wird offensichtlich, daß die Spiralen bei hohen Spannungen nicht abgewickelt werden. Durch den Grad der Polydispersität wird der Bereich des nicht-*Newton*ischen Verhaltens in Bezug auf τ verbreitert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Holmes, D. R. u. R. O. Palmer (Imp. Chem. Ind. Ltd., Plastics Div., Res. Dept., Welwyn Garden City, Herts, Großbritannien). **Die Orientierung der kristallinen und der amorphen Bereiche im Polyäthylenfilm.** (J. Polymer Sci. **31**, 345–358, 1958.)

Durch eine Kombination von Röntgenstrahlenbeugung und optischen Methoden wurde die Orientierung in den kristallinen und amorphen Bereichen einer Reihe von Polyäthylenfilmen, die nach einem besonderen Verfahren hergestellt wurden, untersucht. Alle Filme zeigen eine Relaxationsorientierung, die sich von dem von den Autoren früher vorgeschlagenen Typ sowie von dem von *Keller* angenommenen komplizierteren Orientierungstyp unterscheidet. In allen Filmen tritt eine zylindrische Symmetrie um die Orientierungsrichtung auf, und die *b*-Achsen der Kristallite sind bevorzugt in der zu dieser Richtung senkrechten Ebene orientiert. Die Abhängigkeit der Orientierung von den Herstellungsbedingungen und von der Natur des Polymers wurde untersucht. Zwischen der optischen Doppelbrechung und einer Funktion des Orientierungswinkels wurde eine lineare Beziehung gefunden. Vergleiche zwischen experimentellen und theoretischen Resultaten zeigen, daß die amorphen Bereiche einen nahezu konstanten, kleinen Beitrag zur Doppelbrechung liefern. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

*Keith, H. D. u. F. J. Padden, jr. (Res. and Developm. Div., Amer. Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Ringförmig aufgeteilte Sphärulite in Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **31**, 415–421, 1958.)

Aus den Angaben früherer Autoren geht hervor, daß die konzentrischen dunklen Ringe, die man auf den unter bestimmten Wachstumsbedingungen gebildeten Sphäruliten von Polyäthylen wahrnimmt, auch in unpolarisiertem Licht sichtbar sind. Darüberhinaus zeigt diese Sichtbarkeit der Ringe eine Winkelabhängigkeit bei Beobachtung in planpolarisiertem Licht. Die Effekte werden durch Betrachtung der Ringe als Phasenobjekte erklärt, deren Verhalten mit dem optischen Mikroskop nicht vollständig erfaßt werden kann. Ein Teil der Lichtintensität geht wahrscheinlich durch Beugung aus der Objektivapertur heraus verloren. Eine qualitative und quantitative Erklärung der Ergebnisse wird gegeben.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Klute, C. H. u. P. J. Franklin (Diamond Ordnance Fuze Lab., Washington, D. C., USA). **Die Durchlässigkeit von Polyäthylen für Wasserdampf.** (J. Polymer Sci. **32**, 161–176, 1958.)

Eine kritische Sichtung der Literatur über die Permeation von Wasserdampf durch Polyäthylenfilme wird vorgenommen. Für gebräuchliches Polyäthylen liegen die Permeabilitätswerte in einem Bereich von 0,015 bis 0,074 Einheiten bei 25°, die Aktivierungsenergien liegen zwischen 6,590 und

14,540 kcal/Mol. Die höchsten Aktivierungsenergien scheinen zu den kleinsten Permeabilitätskoeffizienten zu gehören. Neue Untersuchungen der Permeabilität von Polyäthylenen mittlerer und hoher Dichte lieferten unterschiedliche Ergebnisse. Als Erklärung wird vorgeschlagen, daß der Transport des Wasserdampfes durch das Material teils durch *Fick*sche Diffusion, teils durch Permeation durch Mikroporen vonstatten geht. Es wird angenommen, daß durch die Verwendung ultralinearer, kristalliner Polyäthylene von hohem Molekulargewicht die Permeation von Wasserdampf verhindert werden kann. Die genaue experimentelle Prüfung dieser Annahme erfordert allerdings eine vollständigere Charakterisierung des Polyäthylens im festen Zustand, als sie bis jetzt bei den entsprechenden Untersuchungen vorgenommen wurde. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Matsuoka, S.* u. *B. Maxwell* (Princeton Univ., Plastics Lab., Princeton, N.J., USA). **Kompressibilität von linearen Hochpolymeren. (J. Polymer Sci. **32**, 131–159, 1958.)

Die Block-Kompressibilität linearer Hochpolymerer ist eine Funktion von Temperatur, Druck und Zeit. Lineare Hochpolymerschmelzen sind stark komprimierbar, durch Addition von Druck wird in einigen Fällen eine Strukturänderung hervorgerufen. Bei amorphen Polymeren wie Polystyrol wurde eine Abhängigkeit des glasartigen Zustandes von der hydrostatischen Kompression bei einer Temperatur, die erheblich über der der Umwandlung 2. Ordnung liegt, festgestellt, bei polykristallinen Substanzen wie Polyäthylen kann bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes druckinduzierte Kristallisation auftreten. Die Temperaturerhöhung erfordert in jedem Fall erhöhten Druck. Der Prozeß ist zeitabhängig. Oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze scheinen solche Strukturumwandlungen für ein gegebenes Material, gleich bei welchem Druck, nicht mehr aufzutreten. Durch Druckbehandlung einer Polyäthylenschmelze ensteht nach dem Abkühlen ein Material, das dichter, steifer und in höherem Maße kristallin ist als die ursprüngliche Probe. Die Bedeutung der Block-Kompressibilität auf die Herstellungsbedingungen plastischer Substanzen und die Produkteigenschaften werden diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wunderlich, B.* u. *M. Dole* (Dept. of Chem., Northwestern Univ., Evanston, Ill., USA). **Spezifische Wärme synthetischer Hochpolymere. IX. Poly-(äthylensebacat). (J. Polymer Sci. **32**, 125–130, 1958.)

Es wurden Messungen der spezifischen Wärme im Temperaturbereich von $-20°$ bis $+140°$ an dem getemperten Polyester Poly-(äthylensebacat) durchgeführt. Aus geschätzten Dichtewerten für vollständig kristallines bzw. amorphes Polymer wurde der Kristallgehalt zu 57% und die Schmelzwärme des vollständig kristallinen Polymers zu 30,5 cal/g berechnet. Dieser Wert ist bedeutend größer als der von *Edgar* und *Ellery*. Der Unterschied wird den kleinen Kristallitdimensionen ihrer Copolymeren zugeschrieben. Es wird gezeigt, daß der niedrige Schmelzpunkt des Polyesters, verglichen mit Polyäthylen, auf die niedrige Schmelzwärme und nicht auf eine große Schmelzentropie zurückzuführen ist. Der Wärmeinhalt im flüssigen Bereich ist nahezu dem Volumen proportional.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Nakajima, T.* u. *S. Saito* (Electrotechn. Lab., Agency of Industr. Sci. and Technol., Tokyo, Japan). **Dielektrische Eigenschaften von Polychlortrifluoräthylen. (J. Polymer Sci. **31**, 423–437, 1958.)

Die dielektrischen Eigenschaften von drei Arten von Polychlortrifluoräthylen mit verschieden großem kristallinen Anteil wurden untersucht. Die Instrumente, mit denen die dielektrischen Eigenschaften über einen weiten Frequenzbereich gemessen werden können, werden kurz beschrieben. Es wurden Messungen an drei Proben in einem Frequenzbereich von 0,1–10^6 Hz und einem Temperaturbereich von $-50°$–$140°$C vorgenommen. Die wichtigsten Folgerungen aus den Ergebnissen sind folgende: Die beiden beobachteten Dispersionsbereiche lassen sich auf polare Gruppen in amorphen Bereichen zurückführen. Bei der Schmelztemperatur fallen die beiden Dispersionsbereiche zusammen. Die Aktivierungsenergie der beiden Verlustprozesse beträgt 16,8 bzw. 57,0 kcal. Der Bereich der Umwandlungstemperatur des Glaszustandes und der Wert für den *Cole-Cole*-Parameter bei niedriger Temperatur werden angegeben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Kabayama, M. A.* u. *H. Daoust* (Département de Chimie, Université de Montréal, Montreal, Kanada). **Verdünnungswärmen des Systems Polyisobutylen-Benzol. (J. Physic. Chem. **62**, 1127–1130, 1958.)

Kalorimetrische Messungen der Verdünnungswärme des Systems Benzol-Polyisobutylen wurden bei 25°C mit einem *Tian-Calvet* Mikrokalorimeter ausgeführt. Es standen vier Fraktionen im Molekulargewichtsbereich 34000 bis 392000 zur Verfügung. Innerhalb der experimentellen Fehler wurde keine Abhängigkeit des Energieparameters vom Molekulargewicht gefunden. Aus den gemessenen Werten läßt sich ersehen, daß die partielle molare Verdünnungswärme des Systems nicht durch die einfache *Van Laar-Scatchard*-Gleichung wiedergegeben werden kann, sondern besser durch eine Reihenentwicklung nach dem Volumenbruch des Gelösten, von der Form:

$$\Delta H_1 = RT\,(k_1 \varphi^2 + k_2 \varphi^3 + k_3 \varphi^4 + \ldots)$$

$k_1 = 0{,}21$, $k_2 = 0{,}46$, $k_3 = 0{,}09$. Dieses Ergebnis, zusammen mit den Daten von *Flory* und *Daoust* über die freie Energie der Verdünnung desselben Systems, liefern die Möglichkeit zur Berechnung der Verdünnungsentropie. Die Resultate werden mit der Theorie von *Miller-Guggenheim* verglichen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Kawata, K.* (Scientific Res. Inst. Komagame, Bunkyo-Ku, Tokyo, Japan). **Der Einfluss der Zusammensetzung auf das photoelastische Verhalten von Methylmethacrylat-Diallylphthalat-Copolymeren. (J. Polymer Sci. **32**, 127–131, 1958.)

Der Einfluß der Zusammensetzung und der Temperatur auf das photoelastische Verhalten von Methylmethacrylat - Diallylphthalat - Copolymeren wird über einen großen Temperatur- und Zusammensetzungsbereich untersucht. um Aussagen über Vernetzungseffekte machen zu können. Was die Abhängigkeit des spannungsoptischen Koeffizienten betrifft, werden drei verschiedene Typen gefunden, die drei verschiedenen Vernetzungsgraden entsprechen. Der erste Typ zeigt sowohl im normalen als auch in einem höheren Temperaturbereich eine noch unvollkommene Entropie-Elastizität. Die zweite Gruppe erreicht im höheren Temperatur-

bereich vollkommene Entropie-Elastizität. In der dritten zeigt der Koeffizient im Bereich höherer Temperaturen ein Maximum und fällt abrupt ab, sobald die Temperatur über die des Maximums erhöht wird. Der Einfluß des Copolymerisationsverhältnisses ist im Glasbereich völlig verschieden von dem im Bereich der höheren Temperaturen.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Cotten, G. R., A. F. Siriani* u. *J. E. Puddington* (Division of Appl. Chem. Nat. Res. Council, Ottawa, Kanada). **Über die Eigenschaften von Polyvinylacetatlösungen. (J. Polymer Sci. **32**, 115 bis 124, 1958.)

Die Dampfdruckerniedrigung von fraktionierten Polyvinylacetatproben in Benzol und Äthanol wurde unter Verwendung eines Differentialmanometers untersucht. Es wurde gefunden, daß innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches (bis zu 10%) die *Huggins*sche Gleichung befolgt wird. Die halbempirische Konstante μ wurde für die verschiedenen Fraktionen errechnet und in Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht diskutiert. Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie werden für eine Fraktion in benzolischer Lösung angegeben und die Ergebnisse vom Standpunkt der Theorien von Hochpolymerlösungen interpretiert. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Kenyon, W. O.* und *G. P. Waugh* (Res. Labs., Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., USA). **Polyvinylacetophenon: Herstellung, Reaktionen und Depolymerisierung. (J. Polymer Sci. **32**, 83–88 1958.)

Polyvinylacetophenon wurde durch eine *Friedel-Crafts*-Reaktion von Äthylhalogenid auf Polystyrol unter Verwendung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel hergestellt. Analoge Reaktionen, bei denen Bromacetylbromid und Chloracetylchlorid verwendet wurden, ergaben lösliche Polyvinylphenacylhalide. Ein besonders niedermolekulares Polyvinylphenacylchlorid wurde bei der Reaktion von Chloracetylchlorid und Styrol beobachtet. Die Pyrolyse von Polyvinylacetophenon im Vakuum ergab in guter Ausbeute p-Vinylacetophenon-Monomer, bei Atmosphärendruck entstand ein Gemisch von p-Vinylacetophenon und p-Äthylacetophenon.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Krigbaum, W. R.* u. *A. M. Kothar* (Dept. of Chem. Duke Univ., Durham, N. C., USA). **Das Molekulargewicht von Polyacrylnitril. (J. Polymer Sci. **32**, 323–341, 1958.)

Unfraktionierte sowie fraktionierte Proben von Polyacrylnitril werden hinsichtlich des Molekulargewichtes untersucht. Es wird betont, daß verläßliche osmotische Ergebnisse nur dann erhalten werden können, wenn die Herstellungsbedingungen genau eingehalten werden und andererseits das Lösungsmittel von ausgezeichneter Reinheit ist. Als Lösungsmittel diente Dimethylformamid, welches von Ionen befreit und durch Destillation gereinigt wurde. Der Zahlenwert des zweiten Virialkoeffizienten soll sehr empfindlich gegen die Anwesenheit von Wasserspuren sein. Die gefundenen Molekulargewichtsmittel aus der Lichtstreuung zeigen große Abweichungen gegenüber Ergebnissen früherer Autoren. Die Diskrepanzen werden diskutiert und auf Unterlassung von Sedimentations-Diffusions-Korrekturen zurückgeführt, sowie auf Depolarisations- und Fluoreszenzeffekte. Ein Vergleich der Gewichts- und Zahlenmittelwerte zeigt, daß für fraktionierte Polymerproben das Verhältnis M_w/M_n den Wert $2{,}1 \pm 0{,}1$ und für unfraktionierte Proben den Wert $2{,}8 \pm 0{,}3$ hat. Die breitere Verteilung im zweiten Fall deutet darauf hin, daß bei der Polymerisation in wäßrigen Systemen Kettenabbrüche sowohl durch Addition als auch durch Disproportionierung eintreten können.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Lawton, E. J., J. S. Balwit* u. *R. S. Powell* (Res. Lab. General Electric Company, Schenectady, N.Y., USA). **Der Einfluß des Aggregatzustandes bei der Elektronenbestrahlung von Kohlenwasserstoff-Polymeren. (J. Polymer Sci. **32**, 257–275, 1958.)

Messungen über Vernetzung. Transvinylenbildung und Wasserstoffentwicklung sind an Polyäthylenen von hoher und geringer Dichte, die bei Temperaturen zwischen — 170° und 240° bestrahlt worden sind, ausgeführt worden. Im allgemeinen wurden Vernetzungen in den amorphen Bezirken des Polymers beobachtet, während die Transvinylenbildung sowohl im kristallinen als auch im amorphen Bereich stattfindet. Radikale können in den kristallinen Bezirken eingefangen werden. Sie können dort mit Sauerstoff reagieren und Carbonylgruppen bilden. Dadurch wird die Vernetzungstendenz zurückgedrängt. In hochdichtem Polyäthylen kann die Lebensdauer dieser eingefangenen Radikale bis zu tausend Stunden betragen, wogegen bei Polyäthylenen mit geringer Dichte die Lebensdauer sich höchstens auf ein paar Stunden beläuft. Sowohl Polyäthylen von niedriger Dichte als auch Präparate von höherer Dichte, die im kristallinen Zustand bei 25° bestrahlt wurden, konnten durch rasches Erhitzen auf 150° weiterhin vernetzt werden. Wasserstoffbildung als Funktion der Temperatur wurde untersucht. Es wurde gefunden, daß die Wasserstoffausbeute im Temperaturbereich von — 170° bis + 34° nahezu konstant ist. Im gleichen Temperaturbereich ist auch die Kristallinität ziemlich konstant, was darauf hindeutet, daß die Wasserstoffbildung fast unabhängig von der Temperatur ist. Man kann daraus schließen, daß die Änderung der Vernetzungsausbeute zwischen + 34° und 150° nahezu vollständig durch die Änderung der Kristallinität hervorgerufen wird. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Lawton, E. J., R. S. Powell* u. *J. S. Balwit*, (Res. Lab. General Electric Co. Schenectady, N.Y., USA). **Der Einfluß des Aggregatzustandes bei der Elektronenbestrahlung von Kohlenwasserstoff-Polymeren. II. Ergänzende Versuche und Diskussionen über in Kohlenwasserstoff-Polymeren eingefangene Radikale. (J. Polymer Sci. **32**, 277–290, 1958.)

Es werden drei verschiedene Methoden zur Bestimmung von in Kohlenwasserstoff-Polymeren eingefangenen Radikalen beschrieben: 1. Infrarot-Absorption bei 5,8 μ, 2. paramagnetische Elektronenresonanz und 3. Gasaufnahme des bestrahlten Polymers. Die Bedingung dafür, daß Radikale bei Zimmertemperatur eingefangen werden, ist, daß während der Bestrahlung das Polymer in einer kristallinen, glasigen oder hochgradig vernetzten Form vorliegt. Die mittlere Lebensdauer der Radikale beträgt unter diesen Bedingungen bis zu tausend Stunden. Auch im Vakuum tritt nach hinreichend langer Zeit ein Radikalzerfall ein. Der Zerfall wird gestoppt, wenn das Präparat bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aufbewahrt wird. Ein Vergleich zwischen dem Zerfall von in

unverzweigtem, hochdichtem Material eingefangenen Radikalen und in weniger verzweigten Polymeren von geringerer Dichte ergab, daß die Kristalle verschieden dicht gepackt sind. Verzögerte Oxydationsreaktionen, die in den kristallinen Gebieten von hochdichtem Polyäthylen auftreten, wenn es bei Zimmertemperatur und Sauerstoffzutritt aufbewahrt wird, erfordern eine Anzahl intermediärer Stufen, bevor sie als Carbonyl auftreten. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch Bestrahlung erhebliche Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoff-Polymeren hoher Dichte erreicht werden können, wenn man dafür Sorge trägt, daß Radikale nicht im Polymer gefangen gehalten werden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Ruigrok, A. B.* u. *J. J. Hermans* (Lab. voor Anorganische en Fysische Chemie, Univ. Leiden, Niederlande). **Dielektrische Relaxation von Polyoxyäthylenglykol in Toluol. (J. Coll. Sci. **13**, 488 bis 499, 1958.)

Es wurden für Polyoxyäthylenglykol in Toluol in einem Frequenzbereich von 0,3–300 kHz und 5–18 MHz die dielektrischen Verluste bestimmt. Einige notwendige Korrekturen, die auf unerwünschte Störungen im Meßkreis zurückzuführen sind, werden diskutiert. Eine einfache *Debye*sche Verlustkurve mit einer Relaxationszeit, die unabhängig vom Molekulargewicht ist, wurde in der Nachbarschaft von 6 MHz gefunden. Die Möglichkeit der Existenz einer zweiten Dispersion bei wesentlich tieferen Frequenzen wird erläutert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Jordan*, jr. *E. F., W. E. Palm, D. Swerin L. P. Witnauer* u. *W. S. Port* (Eastern Regional Res. Lab. Philadelphia, Pa., USA). **Copolymere von Vinylalkohol und Vinylstearat. (J. Polymer Sci. **32**, 33–46, 1958.)

Durch Blockpolymerisation wurden Copolymere von Vinylformiat und Vinylstearat in verschiedenen Komponentenverhältnissen bei 30 °C in Anwesenheit kleiner Mengen von Isopropanol hergestellt. Eine Untersuchung der Molekulargewichte und der Viskositätseigenschaften der Copolymerisate deutet darauf hin, daß sie hohe Polymerisationsgrade besitzen und wenig verzweigt sind. Experimente über das Zerreißverhalten ergaben, daß mit zunehmendem Stearat- und Wassergehalt der Proben die Zerreißfestigkeit abnahm. Getrocknete Proben zeigten ein besonders günstiges Zerreißverhalten. Die größte Widerstandsfähigkeit wurde bei Präparaten mit 1,5% Vinylstearat gefunden. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Jordan*, jr. *E. F.* u. *W. S. Port* (Eastern Res. Lab. Philadelphia, Pa., USA). **Die Kinetik der heterogenen Hydrolyse von Polyvinylformiat und Polyvinylformiat-costearat. (J. Polymer Sci. **32**, 47 bis 56, 1958.)

Suspensionen von aus Polyvinylformiat und Polyvinylformiatcostearat erhaltenen Formiat- und Stearatsegmenten wurden in wäßriger Salzsäure hinsichtlich ihrer Hydrolysengeschwindigkeit untersucht. Es hat den Anschein, daß die Hydrolyse nach der Kinetik einer Reaktion erster Ordnung verläuft. Für verschiedene Copolymerzusätze wurden bei drei verschiedenen Temperaturen die *Arrhenius*-Konstanten, die Entropien und die freien Aktivierungsenergien errechnet. Eine Variation des Vinylformiatgehaltes soll keinen Einfluß auf die Werte der thermodynamischen Funktionen haben. Bei ungefähr 95 °C wurde ein anomales kinetisches Verhalten gefunden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Kawaguchi, T.* (Res. Dept., Tokyo Rayon Co. Ltd., Otsu, Japan). **Dynamisch-mechanische Eigenschaften von Polyäthylen-Terephthalat. (J. Polymer Sci. **32**, 417–424, 1958.)

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Polyäthylenterephthalat wurden als Funktion der Temperatur bei etwa 200 Hz im Bereich von — 70 bis + 130 °C unter Anwendung einer Methode mit freischwingendem Prüfkörper gemessen. Es wurden Effekte gefunden, die mit Veränderungen im Kristallisations- und Orientierungsgrad und im Wassergehalt des Materials zusammenhängen. Man kann es erreichen, daß durch Änderungen des Kristallisationsgrades das Haupterweichungsgebiet beeinflußt wird. Bei tiefen Temperaturen findet ein weiterer Prozeß statt, der unter der Einwirkung der Wassergehaltsveränderung des Materials steht. Nachteilige Eigenschaften des Materials werden durch Wasseraufnahme noch vergrößert, auch wenn die Temperaturen unverändert bleiben.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Kawai, T.* (Lab. of Textile Chem. Tokyo Inst. of Technol., Tokio, Japan). **Gefrierpunktserniedrigung von Polymerlösungen und -Gelen. (J. Polymer Sci. **32**, 425–444, 1958.)

Die Gefrierpunktserniedrigung von Polymerlösungen wurde im Konzentrationsbereich von 5 bis 30% gemessen, wobei Unterkühlungen peinlichst vermieden wurden. Es wurden die Paare Polystyrol-Benzol, Polyvinylacetat-Benzol, Zelluloseacetat-Essigsäure und Polyvinylalkohol-Wasser untersucht. Bei geeigneter Wahl der Abkühlungsgeschwindigkeit zeigten die Gefrierkurven einen scharfen Knick, aus denen die Gefrierpunkte als Funktion der Konzentration des Polymeren mit einer zur Diskussion der thermodynamischen Eigenschaften dieser Polymerlösungen hinreichenden Genauigkeit bestimmt werden konnten. Die Diskussion der Ergebnisse wurde auf der Grundlage von Wechselwirkungsparametern, wie sie in der Theorie der Polymerlösungen bekannt sind, durchgeführt. Bei den Systemen Zelluloseacetat-Essigsäure und Polyvinylalkohol-Wasser mußten wegen der polaren Natur der Komponenten auch Orientierungs- und Mischungswärmeeffekte in Betracht gezogen werden. Die Methode der Gefrierpunktsbestimmung soll die beste Informationsquelle für die thermodynamischen Eigenschaften von Polymerlösungen bilden. *H. Diener* (Frankfurt. a M.)

Al-Madfai* u. *H. L. Frisch* (Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Die Oberflächenspannung der Lösung von synthetischen Hochpolymeren. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5613–5614, 1958.)

Der Gleichgewichtswert und die Gleichgewichtseinstellung der Oberflächenspannung von gereinigten Copolymeren des Polyäthylenoxyds und des Polyoxypropylens in Tetralin wurden bestimmt. Wie beim Polystyrol-Tetralin-System ändert das Inkrement der Oberflächenspannung in relativ verdünnten Lösungen sein Vorzeichen von minus nach plus, wenn das Molekulargewicht abnimmt. Weitere Messungen der Oberflächenspannung werden beschrieben bei Mischung von hoch- und niedermolekularen Polystyrolen in Tetralin und von Polyvinylalkohol in Wasser. Da die Lösungen dieser

Polymeren sich nicht ideal verhalten, ist die Konzentrationsabhängigkeit erwartungsgemäß komplexer Natur. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Bevington, J. C., D. E. Eaves* u. *R. L. Vale* (Dept. of Chem. Univ. of Birmingham, Großbritannien). **Hydrolysenversuche bei synthetischen Polymeren. (J. Polymer Sci. **32**, 317–322, 1958.)

Polymere des Methylmethacrylates, des Methylacrylates, des Vinylacetates und des Acrylnitrils, die in den funktionellen Gruppen mit ^{14}C markiert worden waren, wurden hergestellt; die markierten Polymeren wurden der Hydrolyse unterworfen und die spezifische Aktivität vor und nach der Behandlung verglichen. Bei Polymethylmethacrylat und Polyvinylacetat ist eine fast vollständige Hydrolyse leicht zu erreichen. Es wurde bestätigt, daß Polymethylmethacrylat ziemlich beständig gegen Hydrolyse ist. Die Esterendgruppen in diesen Polymeren werden aber leicht abgelöst. Bei der Behandlung von Polyacrylnitril mit Säure oder Alkali gibt das Polymer keine Kohlenstoffatome ab. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Fujita, H.* u. *A. Kishimoto* (Physic. Chem. Lab., Dept. of Fisheries, Univ. of Kyoto, Maizuru, Japan). **Zusammenhang zwischen dilatometrischen und viskoelastischen Meßdaten bei einer Serie von Poly-n-alkylmethacrylaten. (J. Coll. Sci. **13**, 418–428, 1958.)

Vergleicht man Polymere, die aus einer Reihe von homologen Monomeren hergestellt worden sind, wie z. B. Poly-n-alkylmethacrylate, so kann man finden, daß das mittlere freie Volumen rund um eine Polymerkette systematisch mit der Zahl der Kohlenstoffatome in den Seitenketten zunimmt. Makroskopisch zeigt sich dies in einer Erhöhung des spezifischen Volumens. Man kann hieraus schließen, daß ein Zusammenhang zwischen dem freien Volumen und dem spezifischen Volumen existiert für aufeinanderfolgende Glieder einer polymeren Reihe mit homologen Seitenketten. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß dilatometrische und visko-elastische Daten einer solchen polymerhomologen Reihe in einer einfachen Beziehung zueinander stehen, wenn gewisse Voraussetzungen gegeben sind. Es wird berechnet, daß das freie Volumen eines Gliedes dieser Reihe linear mit der Temperatur anwächst, und daß für die Glasumwandlung eine Beziehung besteht, die die Umwandlungstemperatur irgendeines Gliedes der Reihe relativ zu der des ersten Gliedes als Funktion der Differenz der spezifischen Volumina beschreibt, bei einer Temperatur, die der Glasumwandlung des ersten Gliedes entspricht. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Kinsinger, J. B.* (Univ. of Pennsylvania, USA). **Die Eigenschaften von ataktischem und isotaktischem Polypropylen in verdünnter Lösung. (Diss. Abstr. **19**, 685–686, 1958; L. C. Card No. Mic 58–3347; Dissertation 1958, 93 S.)

An einer Reihe von ataktischen und isotaktischen Fraktionen von Polypropylen wurden Viskositätsmessungen durchgeführt. Der Zahlendurchschnittswert des Molekulargewichtes wurde an 6 ataktischen Fraktionen bei 25° in Benzollösungen, an zwei weiteren in Cyclohexan osmometrisch unter Verwendung von „Ultracella"-Membranen bestimmt. Durch Lichtstreuung wurde der Gewichtsdurchschnittswert des Molekulargewichtes von 6 isotaktischen und 2 ataktischen Fraktionen in 1-Chlornaphthalin bei 125° C bestimmt. Die Meßwerte für den Gyrationsradius von ataktischem und isotaktischem Polypropylen, sowie die beobachteten Differenzen zwischen den 2. Virialkoeffizienten zeigen, daß in einem schlechten Lösungsmittel (1-Chlornaphthalin) das ataktische Polymer größere Ausdehnung hat als das isotaktische von äquivalentem Molekulargewicht. Weiter fand man, daß diese Differenz in der Größe mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt. Aus den beobachteten Unterschieden im 2. Virialkoeffizienten läßt sich schließen, daß der Entropieparameter mit dem Grade der stereospezifischen Ordnung innerhalb der polymeren Kette variiert. Dies spricht ebenfalls dafür, daß die *Flory*-Temperatur vom Ordnungsgrad abhängig sein kann. Bei Messungen am ataktischen Polymer bei der *Flory*-Temperatur findet man ein Verhältnis zwischen dem mittleren Quadrat des ungestörten Abstandes der Kettenenden zu dem mittleren Quadrat der Kettenenden bei freier Rotation von 1,94 bei 92° und 1,96 bei 74°. Die Werte zeigen, daß Polypropylenketten in Lösung sich in gleichem Umfange strecken wie Polyisobutylen und folglich ähnlichen inneren Einschränkungen und Wechselwirkungen unterworfen sein müssen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Samyn, J. C.* (Univ. of Mich., USA). **Rheologie von pharmazeutischen Suspensionsmitteln. (Diss. Abstr. **19**, 680–681, 1958; L. C. Card No. Mic 58-3728; Dissertation 1958, 136 S.)

Ein Rotationsviskosimeter zur Untersuchung der Fließeigenschaften pharmazeutischer Suspensionsmittel wurde entwickelt. Mit dieser Apparatur wurden dann nach den Methoden von *Green* u. *Weltmann* zur Untersuchung thixotroper plastischer Stoffe die Fließeigenschaften von VEEGUM-R und Bentonit untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die Fließeigenschaften dieser Stoffe sich nicht durch die von *Green* u. *Weltmann* angegebenen Beziehungen erfassen lassen. Es wird angenommen, daß ihr Fließverhalten durch eine Kombination von Pseudoplastizität und Thixotropie bedingt ist. Empirische Ausdrücke werden angegeben, die die experimentellen Daten erfüllen. Bei der Untersuchung von Methylzellulose, Na-Carboxymethylzellulose, Na-Alginat und Tragant zeigte es sich, daß diese Stoffe sich pseudoplastisch verhalten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schwick, G.* u. *H. E. Schultze* (Behringwerke AG, Marburg/L., Deutschland). **Immunochemische Untersuchungen mit Prothrombin und Thrombin. (Clin. Chim. Acta **4**, 26–35, 1959.)

Durch qualitative und quantitative Immunreaktionen konnte nachgewiesen werden, daß bei der Immunisierung eines Pferdes mit Rinderprothrombin artspezifische Antikörper gegen Prothrombin und Thrombin gebildet werden. Da das Antiprothrombinserum die Aktivität der Gerinnungsfaktoren Convertin, Christmasfaktor und Stuartfaktor fast vollständig neutralisiert, wurde diskutiert, ob primäre Verunreinigungen des immunoelektrophoretisch nicht einheitlichen Prothrombins diese Wirkung hervorrufen, oder ob der Antikörper direkt mit den Gerinnungsfaktoren reagiert. Bei der Umwandlung von Prothrombin in Thrombin in 25%iger Natriumzitratlösung wurden die immunochemischen Veränderungen untersucht. Prothrombin, das mit Neuramidase vorbehandelt war, wurde viel schneller in Thrombin überführt als das nicht vorbehandelte Produkt. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

*Robinson, C., J. C. Ward u. R. B. Beevers (Courtaulds Ltd., Res. Lab., Lower Cookham Rd., Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Die kristalline Struktur in Polypeptidlösungen. Teil 2.** (Disc. Far. Soc. **25**, 29–42, 1958.)

Das schon früher veröffentlichte Modell, das die Reihenfolge der molekularen *Orientierung* in den cholesterinartig verdrillten Strukturen beschreibt, die man in Lösungen von Poly-γ-benzyl-L-glutaminat und Poly-γ-methyl-L-glutaminat findet, konnte bestätigt werden. Die Beziehungen dieser Struktur zu der in einer racemischen Lösung der L- und D-enantiomorphen Formen von Poly-γ-benzylglutamat gefundenen werden erklärt. Ein vorläufiges Modell für die Anordnung der *Moleküle* in der verdrillten Struktur wird unter Berücksichtigung von Röntgenstrahlen- und anderen Untersuchungen diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

*Haussühl, H. u. K. Hamann (Forschungs-Inst. f. Pigmente u. Lacke, Stuttgart). **Eine neue Methode zur Messung des Glanzes.** (Farbe u. Lack **64**, 642–649, 1958.)

Beschreibung eines Glanzmessers und einer Meßmethode, die den visuellen Glanzeindruck zur Winkelverteilung der Intensität eines parallel einfallenden Lichtbündels nach der Reflexion an der Oberfläche in Beziehung setzt. Hierbei wird der Glanz der Oberfläche durch die Glanzkurve charakterisiert. Diese besteht aus zwei Teilen, einem flachen Teil und einem steilen, um das Reflexionsmaximum herum. Der flachere Teil entsteht durch das Streulicht und wird als Streukurve bezeichnet. Der steile Teil dient zur Bestimmung des Glanzes. Maximum und Halbwertsbreite dieses steilen Teiles der Glanzkurve werden als Maß für den Glanz genommen. Es ließ sich zeigen, daß durch das Maximum und durch die Halbwertsbreite die gesamte Reflexion und die Bildschärfe einer Oberfläche erfaßt werden. Durch diese Glanzkurven und die aus ihr abgeleiteten Werte für Maximum und Halbwertsbreite ist es möglich, besser als bisher eine widerspruchsfreie Glanzmessung durchzuführen. Ein Glanzdiagramm mit „Kurven gleichen Glanzes" wird beschrieben, welches eine schnelle Beurteilung des visuellen Glanzes aus der Lage des Meßpunktes gestattet. Die Beziehungen der Intensitätsverteilung in dem reflektierten Strahl zur interferometrisch ermittelten Oberflächengestalt wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Levy, G. u. J. Polonovski (Lab. de Chimie biol., Fac. de Méd., 45, rue des Saint-Pères, Paris, Frankreich). **Immunologische Identifizierung eines Proteins durch die Immunoelektrophorese mit „kurzem Spalt".** (Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 1293–1298, 1958.)

Das hier beschriebene Verfahren einer Immunoelektrophorese mit „kurzem Spalt" vereinigt in sich die Vorteile der immunoelektrophoretischen Trennungsmethode von *Grabat* mit denen der immunologischen Identifizierung nach der Methode von *Ouchterlony*. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Matsumiya, H. u. M. Tanisaka (Chem. Dept., Fac. of Sci., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). **Apparatur zur Untersuchung der Thixotropie von Biokolloiden.** (J. Biochem. [Japan] **45**, 333–340, 1958.)

Beschreibung einer zur Untersuchung der Thixotropie von Myosin B entwickelten Apparatur des Kapillar-Typus, die gleichzeitig Messungen von Strömungsdoppelbrechung und Viskosität gestattet. Damit läßt sich die Abhängigkeit von Viskosität, Intensität der Strömungsdoppelbrechung und Relaxation der Doppelbrechung vom Geschwindigkeitsgradienten verfolgen. Es ließen sich Relaxationen länger als 0,2 msec erfassen. Außer für das Myosinpräparat kann man die Apparatur auch für Thixotropieuntersuchungen an Lösungen anderer Biokolloide einsetzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Rossmann, E. (München). **Ein Spatelviskosimeter.** (Farbe u. Lack **64**, 655–656, 1958.)

Beschreibung eines einfachen neuen Viskosimeters für den Einsatz in der Betriebspraxis. Der sogenannte „Visko-Spatel" besteht aus einem Metallstreifen mit zwei Schlitzen unterschiedlicher Breite, die jeweils in runden Löchern endigen. Das Viskosimeter gleicht einem in die Ebene projizierten Kapillarviskosimeter, bei dem die Kapillaren durch die Spalten ersetzt sind und die Kugel durch die Löcher im Blech. Der Spatel wird in die zu prüfende Flüssigkeit so weit eingetaucht, daß gerade der eine Spalt sich darin befindet, das obere Loch aber freibleibt. Nach dem Herausziehen des Spatels aus der Flüssigkeit wird die Zeit gestoppt, die verstreicht, bis der Flüssigkeitsmeniskus innerhalb des Schlitzes bis zum unteren Loch gesunken ist. Dieser Punkt ist scharf zu erkennen, da in diesem Augenblick die über das Loch gespannte Lamelle zerreißt. Die Fließgeschwindigkeit im Schlitz ist, ähnlich wie die Fließgeschwindigkeit in einer Kapillare, ein Maß für die Viskosität der Flüssigkeit. In erster Linie ist der Visko-Spatel für die kurzzeitige Messung von Anstrichmitteln bestimmt, also z. B. zur Bestimmung der Spritzviskosität oder der Streichviskosität. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Peter, S. u. E. Wagner (Inst. f. physik. Chem. und Elektrochem. der T. H. Hannover). **Zur Methodik genauer Viskositätsmessungen mit Kapillarviskosimetern. I. Geometrische Unregelmäßigkeiten, Justierung im Schwerefeld, Gültigkeit der Couette-Hagenbach-Korrektur. Nachlauffehler.** (Z. physik. Chem. N. F. **17**, 184–198, 1958.)

Eine Apparatur zur Durchführung präziser Viskositätsmessungen bei verschiedenen Strömungsgradienten bzw. Schubspannungen an Hand der Kapillarmethode wird beschrieben. Die Einflüsse von Konstruktion und Justierung des Viskosimeters im Schwerefeld auf das Meßergebnis werden untersucht. In Übereinstimmung mit neueren Beobachtungen wurde festgestellt, daß die *Couette-Hagenbach*-Korrektur der *Hagen-Poiseuille*schen Gleichung den Verhältnissen bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten nicht gerecht wird. Kleine geometrische Unregelmäßigkeiten beeinflussen das Meßergebnis derart, daß eine mit der Schergeschwindigkeit veränderliche Viskosität vorgetäuscht werden kann. Bei der Ermittlung von Fließkurven im Bereich kleiner Gradienten ist es demnach erforderlich, Messungen in beiden Durchflußrichtungen auszuführen. Für die Eliminierung des Nachlauffehlers wird eine experimentelle Methode vorgeschlagen. Es wird gezeigt, daß sich die in der Literatur zuweilen geforderte Berücksichtigung des Einflusses der thermischen Ausdehnung auf den Eichfaktor aus prinzipiellen Gründen erübrigt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

*Peter, S. u. E. Wagner (Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. der T.H. Hannover). **Zur Methodik genauer Viskositätsmessungen mit Kapillarviskosimetern. II. Einfluß der Kapillarkräfte und der Änderung des hydrostatischen Druckes auf die Messung.** (Z. physik. Chem. N. F. **17**, 199–219, 1958.)

Der Einfluß der Oberflächenspannung der Meßflüssigkeit auf die Viskositätsmessung wird ausgehend von der *Laplace*schen Differentialgleichung für die Oberfläche einer homogenen und kompressiblen Flüssigkeit ausführlich diskutiert. Die Änderung des hydrostatischen Druckes und des Kapillarzuges der Meßflüssigkeit während des Meßvorganges müssen in ihrer Wirkung gemeinsam berücksichtigt werden. Diese Korrekturen wurden für Wasser, n-Propanol, Cyclohexanol und Tetrachlorkohlenstoff berechnet. Für die Ermittlung der Korrekturen für andere Flüssigkeiten mit beliebiger Dichte und Oberflächenspannung wird eine Interpolationsmethode angegeben. Die Größen von hydrostatischen und Oberflächenspannungskorrekturen bei *Ostwald-Ubbelohde*-Viskosimetern werden berechnet und diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Bueche, F. und S. W. Harding (Physics Dept., Univ. of Wyoming, Laramie, Wyoming, USA). **Eine neue Methode zur Bestimmung des absoluten Molekulargewichtes linearer Polymere.** (J. Polymer Sci. **32**, 177–186, 1958.)

Aus der Abhängigkeit der gemessenen Viskosität konzentrierter Lösungen von linearen, verknäuelten Polymeren vom Strömungsgradienten ist es unter Verwendung einer früher abgeleiteten Theorie möglich, das absolute Molekulargewicht der Polymeren zu bestimmen. Für die Viskositätsmessungen wurde ein einfaches Kegelviskosimeter benutzt. Bei einer großen Anzahl von Polystyrol- und Polymethylmethacrylatproben, deren Molekulargewicht bekannt war, wurde diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung geprüft. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend. Der für das Molekulargewicht erhaltene Wert liegt nahe dem Viskositätsmittel und ist für große Verteilungen etwas höher als das Gewichtsmittel. Da die Methode nur für lineare Moleküle exakt gültig ist, lassen sich im Zusammenhang mit anderen Bestimmungsmethoden nützliche Aussagen über den Grad der Verzweigungen in den Molekülen machen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Löffler, H. J. u. H. Henrici (Kältetechn. Inst. d. T.H. Karlsruhe). **Die Messung von Oberflächentemperaturen mit aufgedampften Widerstandsthermometern.** (Chem.-Ing.-Techn. **30**, 708–714, 1958.)

Mit Hilfe aufgedampfter Widerstandsthermometer wurden Oberflächentemperaturen bestimmt. Dieses Verfahren besitzt besondere Vorteile, wenn örtlich schwankende Temperaturen gemessen und zu einem Mittelwert zusammengefaßt werden sollen. Eine Meßgenauigkeit von 0,1 °C läßt sich erreichen, wenn bei der Herstellung der Thermometer entsprechende geometrische Bedingungen eingehalten werden. Bei der Herstellung der Thermometer ist eine ausreichende Konstanz der Schichtdicke notwendig, da die elektrischen Eigenschaften dünner Aufdampfschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke erheblich von den Werten des kompakten Materials abweichen können. Der Einfluß von Schwankungen der Schichtdicke auf die Bestimmung von Temperaturmittelwerten wird diskutiert und für die Nickel- und Chromschichten graphisch dargestellt. Aus diesen Diagrammen ist die Abhängigkeit der oberen Grenze des Meßfehlers von den maximalen Unterschieden zwischen dem Temperaturmittelwert und den örtlichen Temperaturen zu erkennen. Einige Hinweise für die Behandlung dünner Aufdampfschichten und deren praktische Anwendung zur Temperaturbestimmung werden gegeben.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Wallach, D. F. H. u. D. M. Surgenor (Dept. of Biol. Chem., Harvard Med. School and Protein-Foundation, Boston, Mass., USA). **Einfaches Mikrospektralphotometer** (Anal. Chem. **30**, 1879–1882, 1958.)

Ein Spektralphotometer, das schnelle und genaue Absorptionsmessungen erlaubt, wird beschrieben. Das hierbei verwendete Licht wird durch einen Monochromator mit Glasprisma erhalten. Die Küvette besteht aus einem Kapillarrohr von 1 mm Innendurchmesser. Sie wird mit Hilfe eines Mikroskopes justiert. Das durchfallende Licht wird auf einen Photomultiplier übertragen.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Böhme, H., R. H. Böhm u. W. Schlephack (Pharm.-Chem. Inst., Marburg/Lahn). **Bestimmung von Siedetemperaturen unter vermindertem Druck.** (Angew. Chem. **70**, 699–700, 1958.)

Eine statische Methode mit direkter Temperaturmessung zur Bestimmung von Siedepunkten unter vermindertem Druck erlaubt es, ausgehend von 0,5 ml Substanz Siedekurven für den Bereich zwischen 10 und 760 Torr aufzunehmen. Mit einer zu diesem Zwecke von den Autoren hergestellten Apparatur wurden Siedepunkte von Anilin, Nitrobenzol und Pyridin für Drucke zwischen 20 und 760 Torr bestimmt, die mit den Literaturangaben gut übereinstimmen. Im Bereich zwischen 5 Torr und Atmosphärendruck wurden Siedekurven von Thiodiglykol, Diphenyläther, Acetophenon und Heptanol-(1) aufgenommen, die mit den Angaben anderer Autoren ebenfalls gut übereinstimmen.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Bulas, R. u. C. A. Kumins (Res. Lab., Interchemical Corp., New York, N.Y., USA). **Eine modifizierte Methode zur Messung der Oberflächenviskosität.** (J. Coll. Sci. **13**, 429–440, 1958.)

Zur Messung der Oberflächenviskosität wurde eine oszillierende Scheibe verwendet. Die Oszillationsmessungen wurden in der Flüssigkeit und an deren Oberfläche vorgenommen. Eine Methode zur Bestimmung des kritischen Abstandes der Scheibe von dem Boden des Gefäßes wird beschrieben, und der kritische Abstand wird durch eine Gleichung zur Viskosität der Lösung in Beziehung gesetzt. Die gemessenen Oberflächenviskositäten werden mit den nach der üblichen Methode erhaltenen verglichen.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Dubinin, M. M., A. I. Sarachov u. G. A. Rjabikov (Akad. d. Wiss. UdSSR, Inst. f. physik. Chemie, Moskau). **Ein Niederdruck-Porometer.** (Žurnal fiz. Chim. **32**, 1404–1406, 1958.)

Die Autoren beschreiben ein nach der Quecksilber-Einpressungs-Meth. arbeitendes Niederdruckporometer, das für die Porositätsbestimmung an Subst. mit Porengrößen $\geq 5\ \mu$ geeignet ist. Es sind Proben von ~ 1 g zu verwenden.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Beals, R. J.* und *J. H. Lauchner* (Dept. of Ceramic Engg., University of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Ein registrierendes Hochtemperatur-Dilatometer. (Amer. Ceram. Soc. Bull. **37**, 486–488, 1958.)

Es wird ein auf der Grundlage der Differenzmessung der elektromotorischen Kräfte zweier Photozellen beruhendes, bis 1300° automatisch registrierendes Dilatometer beschrieben. Die eine Photozelle ist einer Lichtquelle direkt ausgesetzt, während bei der anderen eine Blende zwischengeschaltet ist, deren Bewegung durch die Ausdehnung des Prüfkörpers gesteuert wird. Dilatometerkurven für Zirkon und für einen hochwertigen Fireclay werden angeführt. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Shaw, C. F.* (Pickard Inc. Antioch, Ill., USA). **Eine einfache, billige Methode zur Messung der Transparenz. (Amer. Ceram. Soc. Bull. **37**, 448–451, 1958.)

Mittels eines einfachen Apparates, bestehend aus einer gleichmäßigen Lichtquelle und einem Belichtungsmesser (Selenzelle) wird die Transparenz keramischer Massen gemessen. Die rechteckigen, plättchenförmigen Probekörper werden in einer in 5 verschiedenen Dicken (0,880–0,160 inches) abgestuften Form gegossen und gebrannt. Die Registrierung der Intensität des durchgehenden Lichtes erfolgt auf halblogarithmischem Papier für alle 5 Dicken des Probekörpers in Form einer Geraden. Verf. gibt den Einfluß der Herstellungsbedingungen der Prüfkörper an. So gibt z. B. Naßmahlung bessere Transparenz als Trockenmahlung, Gießen bessere als Pressen. Steigerung der Brenntemperatur und der Temperzeit erhöht die Transparenz. Einen Einfluß hat auch der ohne Veränderung der prozentualen Zusammensetzung vorgenommene Wechsel der Rohstoffe.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hagdahl, L.* und *K.-D. Lerner.* **ChroMax® – Eine neue verbesserte Papierrollensäule zur präparativen und analytischen Chromatographie. (Science Tools **5**, 23–26, 1958.)

Die von der LKB-Produkter Fabriksaktiebolag (Stockholm 12) vertriebene Apparatur besteht aus einer eng um einen Polythänstab gewundenen Papierrolle, welche von einer saumlosen Polythänhaut umhüllt wird; der Druckmantel besteht aus einer Stabröhre mit Klappe zum Lufteinlaß und Manometer, einem Gummizylinder und zwei Endschlaufen und Nebeneinrichtungen. Mittels Handpumpe kann Luft zwischen die Röhren gebracht werden. Eingehend beschrieben wird die Handhabung der Einrichtung, deren Bewährung an der Trennung einer Reihe von Peptiden und einer Mischung von Aminosäuren gezeigt wird.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Barrollier, J., E. Watzke* u. *H. Cibian* (Hauptlaboratorium der Schering A. G., Berlin). **Einfache Apparatur für die trägerfreie präparative Durchlauf-Elektrophorese. (Z. Naturforsch. **13b**, 754 bis 755, 1958.)

Für die trägerfreie präparative Durchlauf-Elektrophorese wurde eine einfache Apparatur konstruiert, die mit freiem Pufferfluß ohne Fremdzusätze arbeitet. In dieser Apparatur fließt der elektrische Strom quer zur Pufferrichtung über Filtrierpapierstreifen, die in seitliche Elektrodentröge eintauchen. Die Lösung der zu trennenden Substanzen wird mittels einer Dosierpumpe dem Pufferstrom zugeführt. Die Elektrodentröge werden mit Puffer aus einem gemeinsamen Vorratsgefäß gespült, wobei eine Tropfunterbrechung Kurzschluß verhindert. Mit dieser Apparatur wurden künstliche Farbstoffgemische, Serumproteine, Präparate von thyreotropen Hormonen, unreines Prolaktin und Papain aufgetrennt.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Heussner, C.-G.* (Inst. für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena). **Ein neuer Einsatzbecher zur direkten Sedimentationsaufnahme für schnellaufende Winkelzentrifugen. (Z. Naturforsch. **13b**, 752–753, 1958.)

Die in der bekannten Form zur Verwendung kommenden Einsatzbecher haben den Nachteil, daß die Entnahme des Sediments z. T. recht schwierig und zeitraubend ist. Von dem Autor wurde ein Spezialeinsatzbecher entwickelt, der es ermöglicht, das Sediment direkt vom Boden aus verlustlos zu entnehmen. Es werden der Aufbau des Bechers, dessen Beschickung und seine Reinigung beschrieben. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Heller, W.* u. *T. Pugh* (Dept. of Chem., Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung der Lichtstreuung auf den Brechungsindex kolloidaler Teilchen. (J. Colloid. Sci. **12**, 294–307, 1957.)

Bei Bestimmungen der Teilchengröße kolloidaler Partikel in flüssigen Medien ist es erforderlich, den Brechungsindex der Teilchen sehr genau zu kennen, falls sein Wert bezogen auf den des flüssigen Mediums größer als 1,05 ist und die Teilchengrößenbestimmung mittels Messung der Lichtstreuung durchgeführt wird. Es zeigt sich, daß der Brechungsindex zeitlichen Änderungen unterliegt, die durch das Größenwachstum der Teilchen durch Aggregation bedingt sind. Interferometrische Messungen an monodispersen Aerosolen ergaben, daß der Brechungsindex mit wachsender Teilchengröße abnimmt. Es wird eine Methode beschrieben, mittels der der wahre Brechungsindex kolloidaler Teilchen unabhängig von ihrer Größe bestimmt werden kann. *H.-W. Georgii* (Frankfurt a. M.)

Nakamura, S.* u. *T. Ueta* (Inst. for Medical Chem., Yamaguchi, Medical School, Ube, Japan). **„Überkreuzungs"-Papierelektrophorese zum Nachweis von Immunreaktionen. (Nature **182**, 875, 1958.)

Die Methode von *Grassmann* u. *Hübner* (Naturwiss. **40**, 272, 1953) wurde vereinfacht und verbessert durch Anwendung gewöhnlicher Papierelektrophorese. Dabei werden die zu prüfenden Substanzen nicht als Flecken auf das Papier gebracht, sondern als Striche, die aufeinander zugezogen werden. Der Winkel zwischen beiden Strichen bleibt bei der gesamten Elektrophorese der gleiche, doch kreuzen sich die beiden Linien, da die Beweglichkeiten der Substanzen differieren. Im Gegensatz zu *Grassmann* u. *Hübner* wird hierbei eine Bewegung in der Richtung senkrecht zum elektrischen Feld nicht durch die Schwere, sondern durch die Differenz der Beweglichkeiten wie auch der Form der Linien für die Substanzen verursacht. Im Endergebnis jedoch erreicht man das gleiche wie bei der kontinuierlichen Papierelektrophorese. Nach dieser Methode konnte die Immunreaktion am Beispiele von Kaninchen-Antiserum und Rinderserum demonstriert werden.
E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Nadolschi, V. u. A. Iticovici. **Photoelektrisches Kompensations-Mikrophotometer.** (Analele stinţifice Univ. Iaşi **3**, I, 225–231, 1958.)

Beschreibung der Konstruktion eines neuen unter Verwendung von zwei Selenzellen arbeitenden Mikrophotometers mit Kompensationsschaltung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Abbenheim, B. **Die Anwendung des „Fluid-bed"-Verfahrens in der Textilindustrie.** (Z. gesamt. Text.-Ind. **60**, 975–977, 1958.)

Es wird die Beschreibung einer ersten handelsüblichen „Fluid-bed"-Maschine zur Behandlung von Textilien, die in Großbritannien in Betrieb genommen wurde, gegeben. Die Anwendung des „Fluid-bed"-Verfahrens, bei der das Reaktionsgut nicht direkt mit heißen Gasen, sondern mit körniger Materie, die ihrerseits beheizt werden kann, in Berührung kommt, bringt in der Textilindustrie beim Trocknen, Kondensieren und Färben von Textilien eine Reihe von Vorteilen mit sich, die an Hand mehrerer Beispiele, deren technische Daten gegeben werden, aufgezählt werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Posch, W. (Chem. Inst. der Montanist. Hochschule Leoben, Österreich). **Selbstdiffusionsmessungen bei Silberpulverpreßkörpern mit einer autoradiographischen Methode.** (Z. Elektrochem. **62**, 882–888, 1958.)

Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten in Metallpulverpreßkörpern im Vergleich zu denen im kompakten Metall kann man auf die vorherrschende Diffusionsart bei mittleren Temperaturen schließen. Durch Verwendung eines β-Strahlers, ^{110}Ag, wurde der Diffusionskoeffizient aus der Abnahme der Aktivität einer dünnen Schicht nach einer bestimmten Diffusionszeit bestimmt, wobei die Aktivitätsmessung autoradiographisch erfolgte. Die Absorption der Strahlung konnte mathematisch erfaßt und somit eine Auswertefunktion berechnet werden. Aus dem Ergebnissen geht hervor, daß bei etwa 0,54 der absoluten Schmelztemperatur die Diffusionsgeschwindigkeit in den Silberpulverpreßkörpern um zwei Größenordnungen höher liegt als im kompakten Silber. Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Korngröße des Pulvers und von den Aktivierungsenergien zeigt, daß im Bereich von 0,5 bis 0,7 der absoluten Schmelztemperatur des Metalls die Oberflächen- und Korngrenzendiffusion das Diffusionsverhalten weitgehend bestimmt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Shibata, K. (Tokyo Inst. of Technol., Tokyo, Japan). **Spektralphotometrische Untersuchungen an intaktem biologischem Material. Absolut- und Relativmessungen der Durchlässigkeits-, Reflexions- und Absorptionsspektren.** (J. Biochem. [Japan] **45**, 599–623, 1958.)

Theorien und Meßmethoden für die Erzielung von Absolutwerten der Durchlässigkeit und Reflexion von durchscheinendem biologischem Material mit Hilfe von Opalglasplatten werden gegeben. Die Methoden sind mit den gebräuchlichen Spektralphotometern leicht anzuwenden. Aus den beobachteten Durchlässigkeits- und Reflexionsspektren von Blättern wurde entnommen, daß die Methode exakte Werte liefert.

Wenigstens sechs Größen sind zu definieren, die die optischen Eigenschaften durchscheinenden biologischen Materials beschreiben. Die Untersuchung und Bedeutung dieser Eigenschaften wird unter besonderer Berücksichtigung der Absolutmessung des von diesen Substanzen absorbierten Lichtes mitgeteilt. Durch Modifizierung der Opalglasreflexionsmethode konnten deutliche Absorptionsbanden an biologischem nichttransparentem Material erhalten werden. Aus einer Anwendung dieser Methode auf die Untersuchung dieses Zustandes der Karotinoide in vivo geht hervor, daß einige dieser Stoffe in Wurzeln und Früchten in kristalliner Form vorliegen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

*Mocker, F. (Veith-Gummiw. AG., Höchst/Odenwald). **Polarographische Bestimmung von Beschleunigern, Alterungsschutzmitteln und anderen organischen Substanzen, die in der Gummi-Industrie verarbeitet werden. I. Teil.** (Kautschuk und Gummi **11**, WT 281–WT 292, 1958.)

Die Polarographie ist nach Ansicht des Verfassers zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Vulkanisationsbeschleunigern, Alterungsschutzmitteln und anderen Kautschukhilfsmitteln geeignet.

Ihre Anwendung zur Bestimmung von 2-Mercaptobenzothiazol, dessen Zn-Salz und 2-Mercaptobenzimidazol wird eingehend beschrieben. In Vormischungen (Batchen) werden diese Substanzen durch Analyse der Methanolextrakte bestimmt. Weiterhin werden die Versuchsbedingungen zur quantitativen Bestimmung von 2-Mercaptobenzothiazol in ZnO-haltigen einfachen und komplizierteren Mischungen und Vulkanisaten angegeben.

A. Giller (Wiesbaden)

*Schurz, J. u. E. Kienzl (Graz). **Die Bestimmung des Oxydationsgrades von Zellulose.** (Reyon, Zellw. Chemief. **9**, 38–43, 1959.)

Es wird eine Definition der „Oxydationszahl" und eine Beschreibung ihrer Ermittlung gegeben, wobei Jodsäure als Oxydationsmittel benutzt wird. Störungen treten nach *Conrad* und Mitarb. (Analyt. Chem. **21**, 217, 1949) nur durch Feuchtigkeitsspuren und Fremdbestandteile (Aschegehalt) ein; die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten ist sehr gut. Beispielsweise kann die Zunahme des Oxydationsgrades von Zellstoff durch UV-Belichtung leicht festgestellt werden. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

*Schwenkedel, S. (Forschungsinstitut f. Textilindustrie, Reutlingen-Stuttg.). **Neuere Methoden zur Carboxylgruppenbestimmung an Zellulosefasern.** (Textilpraxis **13**, 1268–1272, 1958.)

Der Carboxylgruppengehalt der mit Benzol-Methanol-Gemischen extrahierten und entaschten Zellulose wird indirekt an Hand der Konzentrationsabnahme von Calziumacetatlösungen über solcher Zellulose bestimmt. Es wird mit Komplexon-Lösung titriert. Baumwolle enthielt gemäß dieser Methode je 725–750 Grundmoleküle (Glukosereste) eine Carboxylgruppe, Viskose je 225 Grundmoleküle. Mit Magnesium- und Zinkionen wurden ähnlich hohe Anzahlen Grundmoleküle erhalten, also höhere Zahlen als nach der Reversibel-Methylenblau-Methode. Bei Verwendung einwertiger Ionen (Ag^+ bzw. Tl^+) wurden dagegen gut mit der Methylenblau-Methode übereinstimmende Zahlen erhalten, also ca. 550 bei Baumwollzellulose und ca. 200 bei regenerierter Zellulose.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Anonym.* **Vorschlag für die Textilprüfungsstandardmethode Nr. 52. Methode zur Bestimmung von Leitfähigkeit, p_H, wasserlöslichen Stoffen, Chlorid- und Sulfatgehalt in wäßrigen Auszügen textiler Materialien. (J. Text. Inst. Proc. **49**, P 724 bis P 731, 1958.)

Es werden die Apparate, Reagenzien, Meßvorrichtungen, Verfahrensweisen und Berechnungsformeln angegeben. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Anonym.* **Vorschlag für die Textilprüfungsstandardmethode Nr. 54. Methode zur Bestimmung der relativen Viskosität von Nylon 66 in 90%iger Ameisensäure. (J. Text. Inst. Proc. **49**, P 734 bis P 737, 1958.)

Für die Messungen wird eine Lösung verwendet, die 8,4 g Nylon in 100 g Lösung enthält; die Meßtemperatur ist 25°; Geräte, Reagenzien (Prüfung des Lösungsmittels), Herstellung der Lösung und Ausführung der Messung werden beschrieben. Die relative Viskosität hat bei 20° einen 1,04mal höheren Wert als bei 25°.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Aleksiev, E.* (Geolog. Inst. d. Bulgar. Akad. d. Wiss., Sofia, Bulgarien). **Neue Methode für die thermische Analyse von Tonen, Bauxit und anderen kolloiddispersen Medien. (Izv. Geol. inst.; BAN **5**, 175–187, 1957; Abstr. Bulg. Sci. Lit. **1**, 27–28, 1958.)

Eine verbesserte Methode zur thermischen Differentialanalyse wurde ausgearbeitet. Hierbei werden die Kurven für den Gewichtsverlust bei einer bestimmten Temperatur sowie bei Temperaturdifferenzen gleichzeitig in einem komplexen Thermogramm registriert. Einzelheiten der entwickelten Apparatur werden beschrieben. Die optimalen experimentellen Bedingungen für den größten Nutzeffekt der Methode wurden ausgearbeitet. Der Einfluß von Anheizgeschwindigkeit, Menge der Probe, Teilchendimensionen usw. wurden an Ton-, Carbonat- und Bauxit-Mineralen untersucht. Für qualitative Phasenanalyse wurde seitens des Autors ein neuer Test eingeführt: aus der Neigung der Basis der Gewichtskurve läßt sich eine Unterscheidung zwischen Carbonat- und Ton-Mineralen treffen. Durch die erzielten Verbesserungen werden die Anwendungsmöglichkeiten der thermoanalytischen Methode in Verbindung mit der Phasenanalyse von Tonen, Bauxit und anderen komplizierten kolloid-dispersen Systemen vergrößert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Buruiana, L. M.* (Lab. de Biochimie animale, Faculté de Médecine Vétérinaire, Bucarest, Rumänien). **Proteidbestimmung mittels der Xanthoproteinreaktion. (Naturwiss. **45**, 339–340, 1958.)

Vorschrift für die photocolorimetrische Mikrobestimmung (430 mμ) des Gesamtproteidgehaltes sowie des Caseinanteiles der Milch unter Ausnützung der Xanthoproteinreaktion. Diese ist anwendbar für Gesamtproteidegehalte zwischen 25 und 3000 γ/ml, wo exakte Gültigkeit des *Lambert-Beer*schen Gesetzes vorausgesetzt werden kann. Anwendung zur Proteidbestimmung in anderen physiologischen Flüssigkeiten (Blut u. a.) ist gegeben, wenn entsprechende Eichkurven verwendet werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Aronsson, T.* und *A. Grönwall* (Dept. of Clinical Chem., Univ. Hospital, Uppsala, Schweden). **Verbesserte Trennung von Serumproteinen durch Papierelektrophorese; ein neuer Elektrophoresepuffer. (Science Tools **5**, 21–22, 1958.)

Der Puffer besteht aus 0,5 mol. Trishydroxymethylaminomethan, 0,021 mol. Äthylendiamintetraessigsäure und 0,075 mol. Borsäure. An Serumeiweiß werden 9 Fraktionen erhalten: Präalbumin, Albumin und Globulin α_1, α_2, α_3, β_1, β_2, β_3, γ. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Polson, A.* (The C.S.I.R. and U.C.T. Virus Res. Unit., Dept. of Path., Univ. of Cape Town, Südafrikanische Union). **Quantitative Gel-Präzipitintests. (Science Tools **5**, 17–20, 1958.)

Mittels einer gegenüber *Oakley* und *Fulthope* (J. Path. a. Bact. **65**, 49, 1953) modifizierten Technik der Gelpräzipitierung wird ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Abstand von den ursprünglichen Menisken der Antikörper und Antigene und den Präzipitinbanden und der Antigenkonzentration, sowie eine bemerkenswerte Beziehung der Präzipitinbanden zu den Diffusionskonstanten der an der Reaktion beteiligten Komponenten festgestellt; beiderlei Befunde werden mit Diffusionsgesetzen in Lösungen gedeutet und die Bedeutung der Befunde für Bestimmungen der Konzentration von Antikörpern und Antigenen ebenso wie für die Identifizierung von Präzipitinbanden hervorgehoben. Benutzt wird eine hier beschriebene Apparatur für quantitative Präzipitation in Gelen, bei welcher bestimmte zylindrische Vertiefungen das neutrale Agargel aufnehmen, andere als Reservoir für das Antigen fungieren und weitere beim Einfüllen benutzt werden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Ettori, J.* u. *S. M. Scoggan* (Dept. of Biochem., Fac. of Med., Univ. of Ottawa, Ottawa, Canada). **Metallionen in biologischen Systemen. Bestimmung von pM-Werten durch spektralphotometrische Untersuchung von Metallindikatoren bei zwei Wellenlängen. (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 213–220, 1958.)

Eine spektralphotometrische Methode, die mit zwei Wellenlängen arbeitet, zur Bestimmung von Metallionenkonzentrationen mit pM-Indikatoren wird beschrieben. Eine einzige Standardisierung des Indikators unter Verwendung einer Metallionenverdünnungsreihe oder einer Metallpufferlösung ist ausreichend. Volumen und Verhaltensweise des Indikators haben hier im Gegensatz zu anderen Methoden keinen Einfluß auf die Bestimmung. Der erste Bestimmungswert kann besonders wertvoll sein, wenn das Lösungsvolumen nicht genau bestimmt ist. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Schwartz, D. P.* (U.S. Dept. of Agriculture, Washington, D. C., USA). **Spezifischer Nachweis von Hydroxyaminosäuren auf den Papierchromatogrammen von Proteinhydrolysaten. (Anal. Chem. **30**, 1855–1856, 1958.)

Es werden einzelne Methoden für die spezifische Identifizierung von Serin und Threonin auf Papierchromatogrammen beschrieben. Der Nachweis von Serin beruht auf der Kondensation von Formaldehyd, der durch Perjodsäureoxydation freigemacht wurde, mit Acetylaceton in Gegenwart von Ammoniumsalzen zu dem gelben, stark fluoreszierenden 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin. Hydroxylysin, das nur in wenigen Proteinen vorkommt, gibt ebenfalls eine positive Reaktion. Threonin wird neben anderen Aminosäuren spezifisch durch die Reaktion von Acetaldehyd – nach der Perjodsäureoxydation – mit Nitroprussidnatrium und Piperidin nachgewiesen, bei der eine charakteristische blaue Zone entsteht. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

*Jervell, K. F., C. R. Diniz u. G. C. Mueller (McArdle Memor. Lab., Med. School, Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Die Bestimmung von Uridin und Thymin in kleinen Mengen von Nukleinsäure-Proteinresten.** (Arch. Biochem. Biophys. 78, 157–164, 1958.)

Eine Methode für die Bestimmung und Isolierung von Thymin und Uridin in den Nukleinsäuren kleiner Proteinmengen wird beschrieben. Die Nukleinsäure-Proteinreste werden einer direkten kontrollierten Hydrolyse in 98%iger Ameisensäure unterworfen, an die sich die chromatographische Reinigung des freigesetzten Thymins und Uridins anschließt. Die Gewinnung der spektralreinen Nukleinsäurebasen entspricht dem Gehalt an Nukleinsäure. Die Methode ist auch bei mit Isotopen markierten Nukleinsäuren anwendbar.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Bockstahler, T. E., A. P. Kotloby, E. M. Beavers, F. H. Zimmerli u. O. C. Kohler (Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa., USA). **„Onset Test" für die Stabilität unkatalysierter polymerisierbarer Harze.** (Ind. Engg. Chem. 50, 1581–1582, 1958.)

Eine Stabilitätstestmethode, die sich der thermischen Differentialanalysentechnik bedient, wurde speziell für die Anwendung bei unkatalysierten Polyesterharzen bei erhöhter Temperatur entwickelt. Eine relativ einfache Apparatur registriert die Temperaturänderungen, die mit einer typischen Vinylpolymerisation verbunden sind, unter kontrollierten Bedingungen. Die Polymerisation kann so schon in einem sehr frühen Stadium und lange, bevor wahrnehmbare Viskositätsänderungen eingetreten sind, bemerkt werden. Das Einsetzen der Polymerisation („onset") kann in gleicher Weise wie die „Gelzeit" für die Voraussage der Stabilität bei niedrigen Temperaturen herangezogen werden.

Die vollständige Polymerisationskurve ist charakteristisch für das beobachtete System und kann zur Kontrolle neuer und gelagerter Harze dienen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Hanson, A. u. W. v. Studnitz (Chem. Zentrallab. des Allg. Krankenhauses, Malmö, Schweden). **Zur Bestimmung von γ-Aminobuttersäure und Glutaminsäure in biologischem Material mit Hilfe von Hochspannungselektrophorese.** (Acta Chem. Scand. 12, 1332–1333, 1958.)

Die elektrophoretische Simultanbestimmung von γ-Aminobuttersäure und Glutaminsäure in biologischem Material wurde erstmalig durchgeführt. Gegenüber chromatographischen Methoden besitzt diese Bestimmungsart die Vorteile der Zeitersparnis und der exakteren quantitativen Ergebnisse. Die experimentellen Einzelheiten wie Trägerpapiere, Pufferlösungen und Färbemethoden sowie die erhaltenen Resultate werden mitgeteilt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

*Mattisson, M. u. O. Samuelson (Dept. of Engg. Chem., Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Schweden). **Die Verteilung von Polyalkoholen zwischen organischen Ionenaustauschern und Wasser.** (Acta Chem. Scand. 12, 1386–1394, 1958.)

Mit dem Ziele, diejenigen Faktoren aufzuklären, die die Verteilung von Polyalkoholen zwischen organischen Ionenaustauschern und Wasser beeinflussen, wurde eine kleine Anzahl von mehrwertigen Alkoholen, wie Glycol, Glycerin und Sorbitol, untersucht. Dabei fand man, daß die Konzentration in der Harzphase geringer ist als in der Außenlösung. Die Gegenionen sowie der Verzweigungsgrad des Harzes spielen eine beträchtliche Rolle. Die Anwendung der Theorie von *Gibbs-Donnan* wird diskutiert.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Mattisson, M. u. O. Samuelson (Dept. of Chem. Engg., Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Schweden). **Die Sorption von Polyalkoholen aus wäßrigem Alkohol durch Kationenaustauscherharze.** (Acta Chim. Scand. 12, 1395–1404, 1958.)

Sorptionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtsverteilung von Glycol, Glycerin, Sorbitol und Manitol zwischen wäßrigem Alkohol und Kationenaustauscherharzen wurden untersucht. Dabei fand man, daß die Alkoholkonzentration einen dominierenden Einfluß auf die Aufnahmegeschwindigkeit ausübt. Bei Gleichgewichtseinstellung steigt die Aufnahme mit zunehmender Alkoholkonzentration beträchtlich an, doch zeigen auch die Gegenionen und der Verzweigungsgrad einen gewissen Einfluß.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Vieweg, R. (Braunschweig). **Kunststoffe, gestern, heute und in Zukunft.** (Physikal. Blätter 12, 547–551, 1958.)

In einem Vortrag gibt *R. Vieweg* einen Überblick über die Bedeutung der Kunststoffe. Er diskutiert die Anwendung der Kunststoffe als Dämmungsmittel für akustische und thermische Zwecke. Ferner wird der Kunststoffgebrauch in der Lichttechnik, in der optischen Industrie, in der Klebe- und Fixierungstechnik, in der Hochfrequenzphysik und in der Kernphysik behandelt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Hayes, B. T. u. R. F. Hunter (Res. Dept. Bakelite Ltd., Birmingham, Großbritannien). **Über Phenol-Formaldehyd- und verwandte Kunstharze. VI. Rationelle Synthesen eines zyklischen vierkernigen p-Cresol-Novolakes.** (J. appl. Chem. 8, 743–748, 1958.)

Eine Synthese des zyklischen vierkernigen, p-Cresol-Novolakes aus dem entsprechenden Resol, welches aus 3-Brom-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan hergestellt wurde, wird beschrieben. Ein Molekülmodell des Resols läßt die Vermutung zu, daß die intramolekularen Wasserstoffbrücken der Hydroxylgruppen die Bildung einer Konfiguration unterstützen, die die Zyklisierung zu dem gewünschten Novolake erleichtert. Das Infrarotabsorptionsspektrum des zyklischen vierkernigen Novolakes zeigt nur die Bande, die einer 1,2,4,6-Substitution entspricht. Die Bande für 1,2,4-Substitution konnte nicht beobachtet werden. Die Richtigkeit der Strukturformel wurde durch Überführung des Novolakes in ein Tetraacetat bestätigt, das ein Molekulargewicht der richtigen Größenordnung aufwies und dessen Infrarotspektrum ebenfalls nur 1,2,4,6-Substitution zeigte.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Lapanje, S. u. D. Dolar (Inst. of Physic. Chem., Univ. of Lubljana, Jugoslawien). **Thermodynamische Größen des Quellvorganges von kettenverknüpften Polystyrolsulfonsäure-Kunstharzen. I. Kunstharze im hydrogenierten Zustand.** (Z. physik. Chem., N. F. 18, 11–25, 1958.)

Die thermodynamischen Größen der Quellung von Polystyrolsulfonsäure-Kunstharzen in hydrogeniertem Zustand wurden bestimmt. Die inte-

gralen Enthalpien der Quellung wurden durch kalorimetrische Messungen erhalten. Eine spezielle Kalorimeterkonstruktion wird beschrieben. Die integralen freien Enthalpien wurden berechnet. Aus diesen beiden Funktionen wurden die Entropien erhalten. Die entsprechenden relativen partiellen molaren Größen wurden durch grafische Differentiation und Integration bestimmt. Diese Funktionen wurden gegen den Wassergehalt aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen, daß die thermodynamischen Größen von der Kettenverknüpfung abhängig sind. Besonders auffallend ist der Einfluß des Vernetzungsgrades auf die Enthalpie des Quellvorganges. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Allscher, R.* (Chem. Fabr. Th. Rotta, Mannheim). **Die Bedeutung der Chloralkylamine für die Chemie der Aminoplasten und anderer stickstoffhaltiger Formaldehydkondensationsprodukte (II). (Textilpraxis **14**, 73–76, 1959.)

Fortsetzung einer in Textilpraxis **13**, 505, 1958 begonnenen Veröffentlichung.

Es wird der Verbrauch an Aktivchlor von Aminoplasten in Abhängigkeit vom Harzzustand bzw. von den Bedingungen der Harzherstellung, von der Anwesenheit von Katalysatoren und Formaldehyd, von Chlorierungsdauer und Flottenverhältnis untersucht. Kondensation vermindert den Chlorverbrauch, Ammonsalz-Katalysatoren brauchen ihn nicht zu begünstigen, Zinksalz-Katalysatoren können u. U. sogar durch ihre Pufferungswirkung günstig wirken (bis sie durch alkalische Wäsche entfernt werden). *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Gough, V. E.* (Birmingham, Großbritannien). **Reibung von Gummi. (Kautschuk und Gummi **11**, WT 303–WT 312, 1958.)

Nach kurzem Eingehen auf die Zusammenhänge zwischen Reibungseigenschaften, Biegsamkeit und Abriebfestigkeit bei Verwendung von Gummimaterialien werden die Umstände betrachtet, unter denen Gummi auf anderen Materialien mit verschiedener Oberflächenbeschaffenheit gute Reibung besitzt. Es wird begründet, daß zwischen gummiähnlichen Materialien und harten Festkörpern maximale Reibungskraft entsteht, wenn Relativbewegung oder Schlupf vorhanden ist. Die Reibungskraft wächst von Null bis zu diesem maximalen Wert mit der Zunahme der Bewegung oder des Schlupfes von Null bis zum Wert für den maximalen Koeffizienten.

In weiteren Darlegungen werden Erkenntnisse herausgearbeitet, die zur Erklärung der Tatsache dienen können, warum die Reifeneigenschaften, die von dem Auftreten von Reibungskraft mit begrenztem Schlupf auf dem Boden abhängen, über einen weiten Bereich mehr oder weniger geschwindigkeitsunabhängig sind.

In einem Anhang werden Relaxations-Schwingungen, bei denen Reibung die Funktion eines Geschwindigkeits-Verhältnisses ist, besprochen.

A. Giller (Wiesbaden)

Müller, F. H.* und *K. Huff* (Lab. f. Hochpolymere d. Univ. Marburg/Lahn). **Über die Veränderung des dielektrischen Relaxationsspektrums von Kautschuk beim Verstrecken. (Kautschuk und Gummi **11**, WT 278–WT 281, 1958.)

Das dielektrische Spektrum hängt eng mit dem mechanischen zusammen. Bei der Verstreckung von Hochpolymeren lassen daher die beobachteten Änderungen des dielektrischen Spektrums Schlüsse auf Veränderungen im mechanischen Verhalten zu.

Der Verlauf des Verlustwinkels (tg δ) wurde an ungedehnten und gedehnten Kautschuk-Vulkanisaten bei drei verschiedenen Frequenzen bei Temperaturen von $-120°$ bis $+20°$ gemessen. Bei ungedehnten Proben verschieben sich die tg δ-Maxima mit steigender Frequenz und bleiben gleich hoch. Bei 60, 200 und 400% gedehnten Proben verschieben sich die Maxima der Proben gleicher Dehnung in derselben Weise, nehmen aber an Höhe zu. Der Vergleich der an ungedehnten und verschieden stark gedehnten Proben bei gleicher Frequenz erzielten Ergebnisse ergibt, daß sich das Verlustwinkelmaximum schon bei schwacher Dehnung nach niedrigeren Temperaturen verschiebt und im allgemeinen niedriger wird.

Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit früheren ähnlichen Untersuchungen an anderen festen Hochpolymeren diskutiert.

A. Giller (Wiesbaden)

Scheele, W.* und *Hummel K.* (Kautschukinst. d. TH., Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 21. Mitt.: Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide (VI.). (Kautschuk und Gummi **11**, WT 267 bis WT 272, 1958.)

Die Verf. haben die Kinetik der Bindung von Schwefel bei reiner Thiuram-Vulkanisation untersucht und fanden, daß bei allen Vulkanisationstemperaturen der im Vulkanisat gebundene Schwefel anfangs schnell zunimmt, dann ein Maximum durchläuft und schließlich einen konstanten Endwert erreicht. Die Zunahme an gebundenem Schwefel verläuft teilweise nach der 1. Ordnung. Aus den umfangreichen Versuchsergebnissen wird geschlossen, daß bei der Thiuramvulkanisation Schwefel gebunden werden kann, ohne daß gleichzeitig Vernetzung eintritt. Bei längeren Vulkanisationszeiten nimmt die Bildung von Dithiocarbamat noch stark zu, obwohl vom Vulkanisat kein weiterer Schwefel gebunden wird. Der Gehalt der Vulkanisate an gebundenem S ist daher kein Kriterium für den Vulkanisationsgrad.

A. Giller (Wiesbaden)

Pierson, R. M., W. E. Gibbs, G. E. Meyer, F. J. Naples, W. M. Saltman, R. W. Schrock, L. B. Tewksbury* u. *G. S. Trick* (Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, Ohio, USA). **Additionskautschuke: Eine vielseitig verwendbare neue Gruppe von Elastomeren. (Rubber Chem. Technol. **31**, 213–243, 1958; dabei handelt es sich um eine Zusammenfassung von Arbeiten, die in: „The Rubber and Plastics Age **38**, 592–599, 708–721, 1957", sowie in: „Rubber World **136**, 529–536, 695–701, 1957" erschienen sind.)

Die vorliegende Zusammenfassung beschreibt die Herstellung und die verschiedenen Eigenschaften von kautschukanalogen Verbindungen, die durch Addition von Alkylmercaptanen an die Doppelbindungen von Kautschukpolymeren erhalten wurden. Durch Variierung der eingesetzten Polymeren und Mercaptane und durch Veränderung der addierten Mercaptanmengen und damit der Sättigungsgrade konnten Produkte mit recht unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften gewonnen werden. Mit wachsendem Sättigungsgrad stiegen dabei im allgemeinen die Hitze-, Quellungs- und Ozonbeständigkeit an. Ein mit Methylmercap-

tan hochgesättigtes Polybutadien zeigte bei 400° F und 500° F ein Spannungs-Dehnungs-Verhalten und eine Luftbeständigkeit, die besser waren als bei den handelsüblichen Äthylacrylat-Copolymeren. Seine Gasdurchlässigkeit entsprach etwa der von Butylpolymeren, seine Quellung lag zwischen der des Neoprens und der eines Perbunans mit mittlerem Nitrilgehalt und seine Ozonbeständigkeit war mit der von anderen handelsüblichen gesättigten Kautschuken vergleichbar.

M. Cherubim (Hannover)

Slonimskii, G. L.* u. *N. F. Komskaya* (Inst. d. Reifenindustrie, Moskau, Rußland). **Die gegenseitige Löslichkeit von Polymeren. II. Die Viskosität von Kautschukmischungen und das Verhalten ihrer Lösungen. (Žurnal Fiz. Chim. **30**, 8, 1746–1751, 1956. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 244–249, 1958.)

Die Viskositäten von Mischungen aus verschiedenen Kautschuken wurden gemessen. Bei Auftragung der erhaltenen Viskositätswerte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischungen ergaben sich in einigen Fällen Maxima. Eine Betrachtung der Lösungen der Kautschukmischungen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigte, daß in vielen Fällen zwei Phasen auftraten, die erst bei genügender Verdünnung einem homogenen System Platz machten. Der Verdünnungsgrad, bei dem die beiden Phasen verschwanden, hing bei gegebenen Polymeren vom Lösungsmittel ab. Einige Kautschuke scheinen ineinander weitgehend unlöslich zu sein. In Übereinstimmung mit früher geäußerten Ansichten kann angenommen werden, daß Wechselwirkungen zwischen den Kettenmolekülen der Polymeren und die infolgedessen auftretenden Mischungswärmen eine wesentliche Rolle bei der gegenseitigen Löslichkeit der Polymeren spielen. *M. Cherubim* (Hannover)

Struminskii, G. V.* u. *G. L. Slonimskii* (Karpow-Inst. für Physikal. Chem., Moskau, Rußland). **Die gegenseitige Löslichkeit von Polymeren. III. Die Mischungswärmen von Polymeren. (Žurnal Fiz. Chim. **30**, 9, 1941–1947, 1956. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 250–256, 1958.)

Die Mischungswärmen verschiedener Polymerengemische wurden nach dem *Heß*schen Wärmesatz aus den gemessenen Lösungswärmen der einzelnen Polymeren sowie ihrer Gemische berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß im allgemeinen eine enge Beziehung zwischen den so gefundenen Mischungswärmen und den gegenseitigen Löslichkeiten zweier Polymeren besteht. Sofern die Mischungswärmen positiv sind, bilden sich homogene Mischungen, sofern die Mischungswärmen negativ sind, zerfallen die Polymerengemische dagegen in zwei Phasen. Bei den Mischungen von SKB mit SKS-30 oder mit Polystyrol waren allerdings Anomalien zu beobachten. *M. Cherubim* (Hannover)

Slonimskii, G. L.* u. *G. V. Struminskii* (Karpow-Inst. für Physikal. Chem., Moskau, Rußland). **Die gegenseitige Löslichkeit von Polymeren. IV. Der Einfluß der Packungsdichte der Makromoleküle auf die gegenseitige Löslichkeit der Polymeren. (Žurnal Fiz. Chim. **30**, 10, 2144–2148, 1956. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 257–261, 1958.)

In der Arbeit wird ausgeführt, daß beim Mischen von Polybutadien-Kautschuk (SKB) mit Butadien-Styrol-Kautschuk (SKS-30) oder mit Polystyrol bemerkenswerte Volumenverminderungen stattfinden, und daß dadurch die Anomalien der Zusammenhänge zwischen den Mischungswärmen und den gegenseitigen Löslichkeiten dieser Polymeren gedeutet werden können.

M. Cherubim (Hannover)

Andresen, A.* (Latexlabor. d. Fa. Georg Börner Kautschukwerk, Bad Hersfeld). **Über den Einfluß hochaktiver Kieselsäure auf Wärmealterung und Abriebfestigkeit von Latexfäden bei verschiedenen Schwefeldosierungen. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 244–WT 252, 1958.)

Eine Untersuchung des Einflusses der Schwefel- und Kieselsäuredosierung auf die physikalisch-technischen Eigenschaften von Latexfäden und auf die Änderung dieser Eigenschaften bei Wärmealterung führte unter anderem zu dem Ergebnis, daß geringe Mengen hochaktiver Kieselsäure die Abriebfestigkeit und die Alterungsbeständigkeit in der Hitze erhöhen, die Reißfestigkeit nicht beeinträchtigen und die Reißdehnung bei gleichbleibendem Spannungswert verbessern.

M. Cherubim (Hannover)

Braendle, H. A., G. L. Heller* u. *J. W. White* (New York, N.Y., USA). **Die kolloidale Phase der Ruß-Kautschuk-Verstärkung. (Rubber World **136**, Nr. 6, 835, 1957; vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 147–155, 1958.)

Wird Ruß nach dem üblichen Trockenmischverfahren in Kautschuk eingemischt, dann erfolgt – selbst auf einem verhältnismäßig kühlen Walzwerk – zugleich mit dem Einmischen die Reaktion mit dem Polymeren. Bei dem neu entwickelten sogenannten Columbian-Verfahren trennt man den Mischvorgang von der Bindungsphase des Rußes, indem man eine Aufschlämmung von feinverteiltem Ruß in Wasser, der keine Schutzkolloide oder Dispergatoren zugesetzt wurden, mit einem Latexstrom vereinigt, gegebenenfalls noch ein Extender-Öl hinzufügt und die Mischung der beiden Ströme dann wie üblich im Säurebad koaguliert. Dadurch, daß beim Zusammenfügen der beiden Mischungspartner Ruß und Kautschuk in sehr feiner Dispersion bzw. im Latexzustand vorliegen und störende Schutzkolloide o. ä. vermieden werden, kommt es zu einer praktisch augenblicklichen innigen Vermischung und daher darauffolgend zu einer verbesserten Ruß-Kautschuk-Bindung. Die Abriebwiderstände und auch andere Eigenschaften der aus solchen Ruß-Kautschuk-Masterbatches hergestellten Vulkanisate waren besser, als wenn das Trockenmischverfahren angewendet wurde.

M. Cherubim (Hannover)

Brause, W.* (Essen) u. *H. O. Heinze* (Oberhausen). **Zur Entwicklung der Cumaron- und Gebaganharze und ihre Analyse mit Hilfe der IR-Spektroskopie. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 260 bis WT 264, 1958.)

Zur Herstellung von Cumaronharzen geht man heute im allgemeinen von der bei 160° bis 185° siedenden Fraktion des Lösungsbenzols aus, das aber neben Cumaron und Inden noch weitere ungesättigte Bestandteile enthält. Die Analyse dieses zur Polymerisation verwendeten Lösungsbenzols ist daher wichtig, kann aber mit Hilfe der klassischen Methoden der analytischen Chemie nur schwer durchgeführt werden. Die Autoren schlagen daher die Anwendung der IR-Spektroskopie zur Analyse vor und weisen darauf hin, daß die Auswertung eines ausreichenden Bandenmaterials

auch zu interessanten Schlußfolgerungen in bezug auf den strukturellen Aufbau der Harze und auf die Anwesenheit auch geringer Mengen von Begleitstoffen führen kann.

M. Cherubim (Hannover)

Bresler, S. E., B. A. Dolgoplosk, V. A. Krol* u. *S. Y. Frenkel* (Inst. für Makromolekulare Chem. der Akad. der Wissensch. der UdSSR). **Die Reaktionen von freien Radikalen in Lösungen. V. Der Abbau von Makromolekülen durch freie Radikale. (Žurnal Obsčej Chim. **26**, 2201–2209, 1956; vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 278–285, 1958.)

Bei den Reaktionen einiger Radikalbildner, wie Azoisobutyronitril, Schwefelmonochlorid und Diazoaminoverbindungen mit Kautschukpolymeren in Lösungen, zeigte sich, daß freie Radikale den Abbau von Polymeren bewirken können. Der Mechanismus solcher Reaktionen, die zu einem Aufbrechen von C-C-Bindungen führen müssen, wird in der Veröffentlichung erörtert.

M. Cherubim (Hannover)

Franke, W.* (Chemische Werke Hüls A.G.). **Über Polyisopren und Polybutadien. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 254–WT 260, 1958.)

In einer zusammenfassenden Darstellung werden zunächst die bisher zur Synthese von Polybutadien und Polyisopren beschrittenen Wege, bis zu den erfolgreichen neueren Versuchen zur Erzeugung von Polymeren mit hochprozentig einheitlichen Anordnungen mit Hilfe stereospezifischer Katalysatoren, beschrieben. Für die in den Chemischen Werken Hüls durchgeführten Arbeiten war es im Zusammenhang mit der großtechnischen Kautschuksynthese von besonderem Interesse, die strukturell einheitlichen Polybutadiene kennenzulernen. Man begann daher 1955 mit Arbeiten über *Ziegler*-Katalysatoren und erhielt bald das reine 1,4-trans-Polybutadien, das reine 1,4-cis-Polybutadien und Gemische von trans- und cis-Polybutadien. Die Ergebnisse einiger Versuche zur stereospezifischen Polymerisation werden in der vorliegenden Arbeit kurz wiedergegeben, wobei unter anderem auf den unterschiedlichen Einfluß verschiedener Titanhalogenide und von Veränderungen im Mol-Verhältnis Al:Ti im Katalysator auf den Polymerisationsverlauf hingewiesen wird. Es werden auch die IR-Spektren einiger Polymeren, die physikalischen Eigenschaften einiger unvulkanisierter Polybutadiene, sowie die physikalisch-technischen Eigenschaften einiger Schwefelvulkanisate aufgeführt. *M. Cherubim* (Hannover)

Gabris, T.* (E. I. du Pont de Nemours u. Co., Wilmington, Del., USA). **Viton A, ein fluorhaltiges Elastomer. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 242 bis WT 244, 1958; vgl. Kautschuk u. Gummi **11**, WT 81, 1958.)

(Dieser Vortrag, gehalten auf der Tagung der DKG 1958, stützt sich auf Arbeiten von *A. L. Moran* u. *J. S. Rugg.*)

Durch Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Polymerisation von Fluorverbindungen im Verein mit den Erfahrungen, die mit Neopren und Hypalon, als hitzebeständigen Elastomeren, gemacht werden konnten, wurde vor einiger Zeit das Viton A, ein Elastomer mit ungewöhnlich hoher Beständigkeit gegen Hitze und Chemikalien, gefunden. Es ist ein etwa 65% Fluor enthaltendes Copolymer aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen und wurde in letzter Zeit noch zum Viton A-HV verbessert, das gegenüber dem Viton A eine erhöhte Viskosität und daher auch eine leichtere Füllbarkeit besitzt. – Die Vulkanisation von Viton A kann durch polyfunktionelle Amine, organische Peroxyde und auch durch energiereiche Strahlen bewirkt werden. Dabei wurden, jedenfalls nach den beiden ersten Methoden, gute physikalische Eigenschaften und Alterungsbeständigkeiten erzielt. Im allgemeinen setzt man bei der Vulkanisation den Mischungen auch ein Metalloxyd und Füllstoffe zu. Bei geeigneten Vulkanisationsbedingungen, so auch bei richtiger Wahl der Füllstoffe und Füllstoffmengen, kann man Vulkanisate erhalten, die sehr hitzebeständig und noch bei 200° nahezu unbegrenzt einsatzfähig sind. Auch die Widerstandsfähigkeit der Viton-A-Vulkanisate gegen viele Chemikalien und Öle, z. B. gegen das als Treibstoff für Düsenflugzeuge verwendete IP-4-Öl, ist sehr gut. Eine Ausnahme machen hier allerdings Ketone und andere stark polare Lösungsmittel. Wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften sind Viton-A-Vulkanisate speziell für Ringe, Packungen, Drahtisolierungen u. ä. geeignet. *M. Cherubim* (Hannover)

Angert, L. G.* und *A. S. Kuzminsku* (Scientific Res. Inst. of the Rubber Industries, Moskau, Rußland). **Über die Oxydation von Kautschuk in Gegenwart von Hemmstoffen. (J. Polymer Sci. **32**, 1–26, 1958.)

Die freie Oxydation von Kautschuk stellt einen Kettenprozeß dar, der aus zwei Stufen besteht. Bei Gegenwart von Inhibitoren, z. B. sekundären Aminen, wird die Oxydationsgeschwindigkeit in der ersten Stufe beträchtlich verzögert, weil die Hauptmenge des Sauerstoffs in Form von Aldehydgruppen gebunden wird. Die Hemmung der Kautschukoxydation ist von der Konzentration des Inhibitors abhängig. Die Wirksamkeit eines solchen Hemmstoffes wird eingehend interpretiert. Die Stärke eines Inhibitors steht in einem direkten funktionellen Zusammenhang mit der Beweglichkeit des Aminowasserstoffes. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse machten es möglich, im Rahmen der derzeit bestehenden Theorien über die Oxydation niedermolekularer Kohlenwasserstoffe ein Schema für den Mechanismus der Kautschukoxydation in Gegenwart von Hemmstoffen vom Typus der sekundären Amine aufzustellen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Shelton, J. R.* und *E. T. Donald* (Dept. of Chem. and Chemical Engineering, Case Inst. of Technology Cleveland, Ohio, USA). **Die Isotopenwirkung des Deuteriums bei der gehemmten Oxydation von Butadien-Styrol-Kautschuk. (J. Polymer Sci. **32**, 75–82, 1958.)

Die Bedeutung der Wasserstoffabgabe an Peroxyradikale als ein Mechanismus des Antioxydationsvorganges in Kautschuk wurde durch Untersuchung einer Deuteriumisotopenreaktion mit Amin- und Phenolinhibitoren bei der Oxydation von Butadien-Styrol-Kautschuk geprüft. Eine Isotopenwirkung auf die Oxydationsgeschwindigkeit wurde bei beiden Inhibitorentypen beobachtet, indem für beide Fälle die Oxydationsgeschwindigkeit gemessen und mit der unter Benutzung normaler Antioxydantien verglichen wurde. Die Existenz eines Isotopeneffektes läßt den Schluß zu, daß Wasserstoffabgabe an ein Peroxyradikal eine kontrollierende Stufe in der Verzögerung der Kautschukoxydation ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Frieser, E.* (Wien). **Neue chemische Modifikationen von Baumwolle. (Z. gesamt. Text.-Ind. **60**, 977–979, 1958.)

Einige neuere Verfahren und Methoden, die sich mit der Veredelung von Baumwolle befassen, werden besprochen. Es handelt sich um die Carboxymethylierung von Baumwolle mit Monochloressigsäure, wobei Reißfestigkeit und Dehnung erhöht werden und die Reinigung erleichtert wird. Durch Aminierung entsteht eine Baumwolle höherer Beständigkeit gegen Licht und Waschlaugen. Durch Behandlung mit Äthylamin wird die Dehnungsfähigkeit erhöht, außerdem lassen sich alle weiteren chemischen Nachbehandlungen leichter ausführen. Aminoäthylierung, Carbamidoäthylierung und Phosphorylierung werden beschrieben. Die Behandlung der Baumwolle mit β-Propiolacton bringt keine vorteilhaften Veränderungen hervor und dürfte deshalb keinen Eingang in die Praxis finden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Cumberbirch, R. J. E.* u. *W. G. Harland* (Shirley Inst., Manchester, Großbritannien). **Der Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Polymerisationsgrad bei Zellulose und ihren hauptsächlichen Derivaten. (J. Text. Inst. Trans. **49**, T 679 bis T 686, 1958.)

Untersucht wurden Zellulosezweieinhalbacetat, Zellulosetriacetat und durch Verseifung mittels Pyridin daraus regenerierte Zellulose, ferner Zellulose und aus ihr hergestelltes Zellulosenitrat. Zwischen der Viskositätszahl und dem Polymerisationsgrad DP besteht die Beziehung: $i = K(\mathrm{DP})^{\alpha}$, wobei K und α folgende Werte haben:

Lösung	K	α
Zellulose in Kupferoxydammoniak	0,0319	0,657
Zellulose-zweieinhalb-acetat in Aceton	0,0244	0,760
Zellulose-zweieinhalb-acetat in einer Mischung aus 80 Vol.-Teilen Aceton u. 20 Vol.-Teilen Wasser	0,0198	0,803
Zellulosetriacetat in einer Mischung aus 80 Volumteilen Methylenchlorid u. 20 Vol.-Teilen Äthanol	0,0156	0,834
Zellulosetrinitrat in Aceton	0,0142	0,933
Zellulosetrinitrat in *n*-Butylacetat	0,0141	0,969

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Cumberbirch, R. J. E.* u. *W. G. Harland* (Shirley Inst., Manchester, Großbritannien). **Der Polymerisationsgrad u. seine Verteilung in Fäden aus regenerierter Zellulose. VII. Teil: Die Viskositätszahl und der Polymerisationsgrad in Fraktionen des Zellulose-zweieinhalbacetats. (J. Text. Inst. Trans. **49**, T 664–T 678, 1958.)

Von Zellulose-zweieinhalb-acetat wurden Fraktionen in solchen Mengen gewonnen, daß Spinnversuche durchgeführt werden konnten (über die später berichtet werden wird). Einstweilen wurden Messungen der Viskositätszahl und des Polymerisationsgrades durchgeführt. Die Bestimmung der Polymerisationsgrade erfolgte nach der osmotischen Methode in Äthyllaktat bzw. Aceton, einer Mischung aus 80 Volumteilen Aceton und 20 Volumteilen Wasser, in Pyridin bei 25° und 60° und in einer Mischung aus 70 Volumteilen Methylenchlorid und 30 Volumteilen Äthanol. Der Zusammenhang zwischen Viskositätszahl in Aceton und einer Mischung aus 80 Volumteilen Aceton und 20 Volumteilen Wasser und Polymerisationsgrad wurde für die Polymerisationsgrade 100–1200 untersucht. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Dusenbury, J. H.* u. *J. H. Wakelin* (Text. Res. Inst., Priceton, N.J., USA). **Einfluß von Kräuselung und Querschnittsfläche auf die mechanischen Eigenschaften von Wollfasern. (Text. Res. J. **28**, 989 bis 1005, 1958.)

Wird eine gekräuselte Wollfaser gedehnt, so dominiert zunächst der Biegewiderstand, später jedoch mehr und mehr der Elastizitätsmodul. Bei Fasern von ein und demselben Tier nimmt die Kräuselung mit dem Faserradius zu; bei Fasern von Tieren aus verschiedenen Zuchten besteht ein umgekehrter Zusammenhang. Bruchfestigkeit und Bruchdehnung nehmen allgemein mit dem Faserradius zu. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Roff, W. J.* **Eine Übersicht über die Literatur betreffend die Wechselwirkung von Zellulose mit Formaldehyd. (J. Text. Res. Trans. **49**, T 646–T 663, 1958.)

Es wird die Literatur zwischen 1904 und 1956 erfaßt. Behandelt wird sowohl die Reaktion in nichtwäßrigem wie in wäßrigem Medium zwischen nativer bzw. regenerierter Zellulose einerseits, Formaldehyd, Paraformaldehyd und Formaldehyd-Acetalen andererseits mit und ohne Beschleuniger und wasserabspaltende Zusätze einschließlich der für die technischen Prozesse wichtigen Trocknungs- und Hitzenachbehandlung. Der Verfasser vertritt die Möglichkeit einer Formalisierung an den C_2- und C_3-Hydroxylgruppen bzw. einer Ringbildung als Nebenreaktion. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Weber, P.* (Siegburg). **Theorie der Strukturkräuselung bei Viskosestapelfasern. (Textilpraxis **14**, 62–68, 1959.)

Es wird echte Strukturkräuselung, unechte Strukturkräuselung (Fehlstellen-Kräuselung) und Knitterkräuselung unterschieden und die echte Strukturkräuselung definiert, ihre Entstehungsweisen, ihre Abhängigkeit von den Spinnbedingungen und ihr Verhalten, insbesondere das Verhalten von Fasermantel und Faserkern beschrieben. Echte Strukturkräuselung beruht auf einem Unterschied der Kontraktionskraft von Mantel und Kern. Für hochgekräuselte Typen ist die Zahl der Kräuselbögen pro Längeneinheit vom Fasertiter, vom Verstreckungsgrad und der Feuchtigkeit abhängig, bei gleichen Herstellungsbedingungen jedoch konstant. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Davidson, G. F.* und *H. Spedding* (Shirley Inst., Manchester, Großbritannien). **Die Aufnahme von Kupfer aus Lösungen des kupfersauren Natriums durch Baumwollzellulose. (J. Text. Inst. Trans. **49**, T 621–T 626, 1958.)

Zellulose nimmt aus einer Lösung von Kupferhydroxyd in starker Natronlauge mit steigender Kupferkonzentration dieser Lösung schließlich Kupfermengen auf, die das Verhältnis von 1 Atom Kupfer auf zwei Glukoseeinheiten deutlich übersteigen. Es ist also nicht wahrscheinlich, daß von einem Kupferatom vier Zellulose-Hydroxylgruppen koordinativ gebunden sind.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wahba, M., S. Mashed* und *K. Azid* (Univ. Cairo, Vereinigte Arabische Republik). **Feuchtigkeitsverhältnisse bei Zellulose. IV. Der Einfluß der Stabilisierung von Baumwollzellulose auf das Sorptionsvermögen bei verschiedenen Temperaturen und seine Bedeutung für die isosterische Sorptionswärme.

Nach mehreren Adsorptions-Desorptions-Zyklen weist Zellulose ein reproduzierbares Verhalten hinsichtlich der Wasseraufnahme auf, sie erweist sich als „stabilisiert" und zeigt nur noch geringe Hysteresiserscheinungen. Man kann sowohl mit Wasserdampf bei 18° wie mit flüssigem Wasser bei 60° stabilisieren. Die Unterschiede im Verhalten dieser stabilisierten Zellulose gegenüber gewöhnlicher Zellulose werden in folgender Hinsicht untersucht: Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen und Hysterese bei 15°, 30°, 40° und 50°; es wurde versucht, Adsorptions- und Desorptionswärmen zu berechnen. Die *Clausius-Clapeyron*sche Gleichung läßt sich jedoch wegen Änderung der inneren Oberfläche mit der Temperatur nicht anwenden. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen stabilisierter und nicht stabilisierter Zellulose kreuzen sich bei bestimmten relativen Luftfeuchtigkeiten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Gullbrandson, B.* (Swed. Inst. f. Text. Tes., Göteborg, Schweden). **Faserschädigung bei der Wollfärbung in Ballenform. (Text. Res. J. **28**, 956 bis 968, 1958.)

Es wird gezeigt, daß die Schädigung der textilmechanischen Eigenschaften nicht durch die Farbstoffe hervorgerufen wird, sondern auch durch eine Heißwasserbehandlung eintritt und eine Folge von Brüchen und Knickungen von Fasern bzw. der Fixierung von Knickungen ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Böhringer, H.* und *F. Bolland* (Inst. für Textiltechnol. der Chemiefasern, Rudolstadt-Schwarza). **Entwicklung und Erprobung profilierter Synthesefasern mit und ohne Hohlraum. (Faserforsch. u. Textiltechn. **9**, 405–416, 1958.)

Mit Hilfe besonders gestalteter Düsenlöcher und hinreichend zäher Schmelzen der Spinnmassen (Polyamid, Polyester) lassen sich Fasern mit verschiedensten Querschnittsformen sowie Hohlfasern erzeugen. Die Verstreckbarkeit und Reißfestigkeit sind insbesondere bei der Hohlfaser etwas herabgesetzt; dagegen besitzen gerade die Hohlfasern eine besondere hohe Dauerbiege- und Scheuerbeständigkeit und Biegesteifigkeit sowie Kräuselungsneigung; praktische Vorzüge sind größere Fülligkeit, Deckkraft, Faserhaftung (Schiebefestigkeit), Weichheit, gesteigertes Warmhaltevermögen bei größerer Luftdurchlässigkeit, geringere Pillingneigung, raschere Trocknung, leichtere Imprägnierbarkeit, Noppenfreiheit, bessere Formbeständigkeit und Gebrauchstüchtigkeit der Gewebe, besonders auch der Damenstrümpfe.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Frieser, E.* (Wien). **Polyvinylchloridfasern, ihre Untersuchung, Zusammensetzung und quantitative Bestimmung neben anderen Fasern. (Textil Rundschau [St. Gallen] **14**, 1–16, 1959.)

Besprochen werden Fasern aus Polyvinylchlorid (Rhovyl, Rhovyl-Fibra, Rhovyl-Iso, Rhovyl-Thermo und PCU, welches inzwischen ebenfalls bei der „Deutsche Rhodiaceta" AG., Freiburg i. Br. hergestellt wird, was dem Verfasser entgangen ist), die verschiedenen Fasern aus Polyvinylidenchlorid, sowie aus den Copolymerisaten mit Acrylnitril. Es werden qualitative und quantitative Nachweis- und Trennungsmöglichkeiten, insbesondere bei Vorliegen von Mischungen mit Polyamid-, Polyester- und Polyacrylnitrilfasern, Acetatfaser, Fasern aus Polyvinylalkohol, Wolle und Fasern aus regenerierter Zellulose und regenerierten Eiweißarten angegeben und die Genauigkeit dieser Methoden geprüft.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Jost, K.* (BASF, Ludwigshafen). **Über einige Eigenschaften des Polyacrylnitrils, die sich im Verhalten hochviskoser Lösungen (Spinnlösungen) offenbaren. (Reyon, Zellw. Chemief. **9**, 29–38, 1959.)

Aus den experimentellen Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß polymereinheitliche Produkte in konzentrierter Lösung höhere Viskosität aufweisen als Produkte gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades, die weniger einheitlich sind; m. a. W., daß das Verhältnis der Viskositäten in konzentrierter und verdünnter Lösung ein Maß für die Einheitlichkeit abgibt. Die Gelatinierungsgeschwindigkeit zeigt bei mittleren Temperaturen (zwischen 70° und 90°C) ein Minimum, sie ist größer bei niedrigen Polymerisationsgraden als bei hohen und um so geringer, je polymereinheitlicher ein Produkt ist. Durch Einbau einer zweiten Komponente (Mischpolymerisat) wird die Gelatinierungsgeschwindigkeit verringert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Larose, P.* (Ottawa, Canada). **Die Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Textilfasern. IV. Der Einfluß von Chlorwasserstoff auf einige physikalische Eigenschaften von Nylon. (Text. Res. J. **28**, 980–988, 1958.)

Man ließ trockenen Chlorwasserstoff auf den vorgereinigten durch ein Gewicht gespannt gehaltenen Faden einwirken. Es trat (neben einer Aufhebung der Zwirnung) eine mit der Zeit fast linear zunehmende Verkürzung der Nylonfäden ein, die sich schließlich einem Grenzwert näherte, der um so niedriger lag, je größer das angehängte Gewicht war, und um so höher, je stärker der Faden verstreckt worden war; dagegen wird die Chlorwasserstoffaufnahme des Fadens nicht merklich vom angehängten Gewicht beeinflußt. Der Diffusionskoeffizient bei 22°C wird bestimmt; von ihm hängt der Kontraktionsverlauf maßgeblich ab.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Fourné, H.* u. *F. Fourné.* **Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der synthetischen Fasern. (Textil-Praxis **13**, 1124–1130, 1958.)

Besprochen wird das Nylon-6-(Perlon-)Verfahren. Es werden verschiedene Caprolactam-Herstellungsverfahren erwähnt sowie Verfahren zur Entfernung der Monomeren aus Polycaprolactam, das Direktspinnverfahren für Fasermaterial und das Schnitzelspinnverfahren für endlose Fäden (Rostverfahren), das Vierdüsenverfahren, Dampfspinnen, zweifädiges und vierfädiges Spinnen, Titerschwankungen bei verschiedenen Spinnschächten (mit und ohne Druckausgleichssteuerung) und damit zusammenhängende Verstreck- und Anfärbschwierigkeiten. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

*Fourné, H. u. F. Fourné. **Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der synthetischen Fasern (II).** (Textil-Praxis **13**, 1205–1210, 1958).

Die Herstellungsbedingungen für Nylon 6 und Nylon 66 werden miteinander verglichen. Das Herstellungsverfahren für Polyäthylenterephthalat und für Fäden aus diesem Rohstoff wird beschrieben.

Nylon 66 wird auf folgenden Gebieten als vorteilhafter als Nylon 6 bezeichnet: Kräuselmaterial, Reifencord, Stapelfaser, Webwaren wegen geringerer Kettstreifigkeit und Schußbandenbildung (höherer Elastizitätsmodul, einfachere Fixierung, bessere Heißwaschbeständigkeit); dagegen sei Nylon 6 vorzuziehen für: Damenstrümpfe, gefärbte Ware. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

*Fourné, H. u. F. Fourné. **Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der synthetischen Fasern (III).** (Textil-Praxis **14**, 8–15, 1959).

Herstellung und Verspinnung von Polyacrylnitril (und der Copolymeren) werden beschrieben, einige Eigenschaften von Teflon und Hostaflon erwähnt, die besondere Eignung von Nylon für Reifencord begründet und Gummifreudigkeits-Avivagen, Zwirn- und Streckmaschinen, schließlich auch Stapelfaser-, Streckungs- und Nachbehandlungsmaschinen besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Cunningham, R. G. u. D. J. Montgomery (East Lansing, Mich., USA). **Studien über die elektrostatische Aufladung von Fasern.** (Text. Res. J. **28**, 971–979, 1958.)

Nach einer genau definierten Reibung von Faser auf Faser wird die nach deren Trennung zurückbleibende Ladung gemessen. Die Ergebnisse von *Hersh* und *Montgomery* werden mit einigen Abweichungen bestätigt. Beim Reiben von Nylon an Polyäthylen wird z. B. für die Aufladung nicht eine lineare, sondern eine quadratische Abhängigkeit vom Preßdruck gefunden. Für die Abhängigkeit der Aufladung von Preßdruck, Reibgeschwindigkeit, Reiblänge, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante wird eine empirische, noch nicht restlos deutbare Gleichung aufgestellt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Kanamaru, K. (Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Technol., Ookayama, Tokio, Japan). *N. Tokita* (Dept. of Chem., Duke Univ., Durham, N. C., USA) u. S. *Noyama* (Res. Lab. of Teikoku Rayon Co. Ltd., Yamaguchi, Japan). **Stabilisierung von Viskose-Reyon durch Hitzebehandlung.** (J. Polymer Sci. **31**, 359–382, 1958.)

Viskosefasern, die durch verdünnte Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen (p_H = 2,4 bis 5,1) vorgequollen worden waren, wurden einer Hitzebehandlung bei Temperaturen zwischen 60° und 200° unterworfen. Durch Messung des Elastizitätsmoduls und anderer Konstanten eines Viskoelastizitätsmodells, der Bruchdehnung und der Elongation, des Kristallinitätsanteils und der Menge des adsorbierten Wassers wurde der Einfluß der Hitzebehandlung untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die optimale Stabilisierung dann eintritt, wenn die Vorbehandlung im p_H-Bereich zwischen 3,0 und 5,0 im Säurebad und die Hitzebehandlung im Gebiet der Glastemperatur hydratisierter Zellulose, d. h. bei 60°–70°C, vorgenommen wird. Aus den Meßergebnissen und der qualitativen Auswertung von Röntgendiagrammen wird gefolgert, daß die Hitzebehandlung im wesentlichen einen Einfluß auf die ungeordneten amorphen Bereiche der Fasern ausübt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

c) Textilveredlung

*Boulton, J. (Courtaulds Ltd., Manchester, Großbritannien). **Die Anfärbung der Zellulose. Die Theorie und der Färber.** (Text. Res. J. **28**, 1022 bis 1030, 1958.)

Der gegenwärtige Stand der Vorstellungen über den Färbevorgang bei Zellulose, Einfluß der Variablen: Zeit, Konzentration von Farbstoff und Salz, Temperatur, Flottenverhältnis und Bewegung auf das Färbeergebnis sowie die heutigen theoretischen Probleme werden besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Fortess, F. u. V. S. Salvin (Celanese Corp., Charlotte, N.C., USA). **Faktoren, die die Färbung von Acetatfasern mit nichtionischen Dispersionsfarbstoffen beeinflussen.** (Text. Res. J. **28**, 1009 bis 1021, 1958.)

Nach einer Besprechung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der einschlägigen Farbstoffe wird insbesondere der Einfluß des Acetylierungsgrades der Zellulose auf die Anfärbungsgeschwindigkeit und Farbstoffaffinität, die Bedeutung der Struktureigentümlichkeiten der Farbstoffe für Anfärbbarkeit und Echtheiten bei Zellulose-Diacetat und -Triacetat sowie der Wirkungsmechanismus der bei Zellulosetriacetat benutzten Carrier besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Machemer, H. **Entwicklung und Rohstoffbasis grenzflächenaktiver Stoffe auf aliphatischer Grundlage.** (Melliand. Textilber. **40**, 56–65, 1959.)

Der hier vorliegende erste Teil der Abhandlung bringt eine Übersicht über die Literatur einschließlich der Patentliteratur von der Seife über die Türkischrotöle, Nekale, Fettalkoholsulfate, Igepone und die für hartes Wasser geeigneten Fettsäurederivate bis zu den synthetischen Waschmitteln. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

*Vogel, P. (Krefeld). **Färberische Eigenschaften von zur Herstellung von Verdickungen in der Stoffdruckerei bestimmten Stoffen.** (Forsch.-Ber. Wirtsch.- u. Verkehrsministerium NRW Nr. 496, 1957.)

Es wurden die Verdickungsmittel Kartoffelstärke, Weizenstärke und Nafka Kristallgummi untersucht, als Farbstoff Brilliantbenzolblau 6 B. Die Farbstoffkonzentration im Verdickungsmittel nimmt zwischen 60° und 90°C linear mit der Farbstoffkonzentration in der Flotte zu. In Übereinstimmung mit Erfahrungen der Praxis nimmt Weizenstärke mehr Farbstoff auf als Kartoffelstärke; Nafka Kristallgummi nimmt keinen Farbstoff auf, sondern ist von Bedeutung für die Konsistenz („Zügigkeit") der Druckpaste.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Engeler, A. u. W. Schefer (Eidgen. Materialprüf- u. Vers.Anstalt-Hauptabt. C., St. Gallen). **Versuche über die permanent wasserabweisende Ausrüstung von Wolle mit Fettsäure-Chrom-Verbindungen.** (Textil-Rdsch. (St. Gallen) **13**, 643–649, 1958.)

Die Permanent-Hydrophobierung mittels der sog. „Chromstearate" (Fettsäure-Chrom-Komplex)

erfordert die vorherige gründliche Entfernung aller Netz- und Textilhilfsmittel. Die Imprägnierung ist gegen chemische Reinigung und Waschung weitgehend beständig. Die Gefahr einer Faserschädigung durch zu intensive Wärmebehandlung (bei der erforderlichen Kondensation) kann durch Mitverwendung von organischen Basen bei der Imprägnierung herabgesetzt werden. Lichtbeständigkeit, Alterungsbeständigkeit und Scheuerbeständigkeit werden durch die Hydrophobierung nicht beeinträchtigt. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Diserens, P.* (Binningen, Schweiz). **Zellulose-Triacetat und ein neues Druckverfahren mit Indigosolen. (Melliand-Textilber. **39**, 1368–1371, 1958.)

Ein neues Druckverfahren mit Indigosolfarbstoffen für Zellulosetriacetat-Gewebe verwendet Leukoester von Küpenfarbstoffen und erlaubt besonders echte Drucke zu erhalten. Geeignete Farbstoffträger und Verfahrensrezepte werden angegeben. Die Eigenschaften der Triacetatfaser und Triacetatgewebe werden eingehend besprochen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Jörder, H.* und *G. Will* (Staatl. Institut für Textilchemie, Badenweiler). **Bestimmung des Waschverlustes an mit Kunstharzen ausgerüsteten Geweben. (Melliand Textilber. **39**, 1362–1364, 1958.)

In der Literatur angegebene Methoden werden besprochen und eigene vorgeschlagen und ausführlich beschrieben, die auch bei Anwendung von Reactant-Kunstharztypen brauchbar sind.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

9. Pharmazie

Upton, G. V.* u. *P. K. Bondy* (Dept. of Internal Med., Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn., USA). **Die Bindung von Cortison durch Plasmaprotein. (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 197 bis 205, 1958.)

Bei Plasmacortisonkonzentrationen unterhalb von 30 μ/100 ml ist das Steroid fest an das Protein gebunden und kann nicht durch Ultrafiltration abgetrennt werden. Läßt man jedoch die Konzentration auf über 40 μ/100 ml ansteigen, und zwar entweder durch Zusatz von exogenem Cortison in vitro oder durch den Einfluß von adrenocorticotropem Hormon (ACTH), oder durch überschüssiges endogenes Cortison, so sind annähernd 15% des Steroids ultrafiltrierbar. Zwischen der Bindung von exogenem und endogenem Cortison bei hohen Konzentrationen scheint kein qualitativer Unterschied zu bestehen. Aus den experimentellen Daten geht hervor, daß offenbar zwei verschiedene Arten der Cortisonbindung im menschlichen Plasma auftreten.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Nath, T.* u. *B. R. Nagar* (Indian Assoc. for the Cultivation of Sci., Jadavpur, Calcutta, 32, Indien). **Einfluß synthetischer Bodenverbesserungsmittel auf den Stockpunkt und die Porosität von Böden und Tonen. (Vijnana Parishad Anusandhan Patrica **1**, Nr. 4, 1958, 4 S.)

Der Einfluß von zwei Bodenverbesserungsmitteln, nämlich Krilium und hydrolysiertes Polyacrylnitril, auf den Stockpunkt und die Porosität von Alluvialböden, Kaolin und Bentonit wurde untersucht. Dabei fand man, daß die Werte für Stockpunkt und Porosität in den mit synthetischen Polyelektrolyten behandelten Proben größer waren als in den unbehandelten. In jedem Falle erwies sich Krilium wirksamer als das hydrolysierte Polyacrylnitril. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

12. Gerberei

Reich, G.* u. *F. Stather* (Deutsches Lederinst. Freiberg, Sa.). **Über den Wasserhaushalt vegetabilisch-synthetisch gegerbter Leder. (Leder **9**, 249 bis 253, 1958.)

Die Beobachtung, daß pflanzlich-synthetisch gegerbte Leder einen geringeren Feuchtigkeitsgehalt und zugleich eine höhere Wasseraufnahme als rein pflanzlich gegerbte Leder aufweisen, konnte durch Messung der Wasserdampfaufnahme, der Wasseraufnahme und der Hydratationswärme von vegetabilisch und synthetisch gegerbtem Hautmaterial bestätigt werden. Aus den Ergebnissen wird entnommen, daß diese Erscheinungen mit dem Sulfosäuregruppengehalt der Syntane zusammenhängen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Moore, J.* und *E. D. Sharp* (Res. Dept., Libby-Owens-Ford Glass Company, Toledo, O., USA). **Notiz über die Berechnung des Einflusses von Temperatur und Zusammensetzung auf die spezifische Wärme von Glas. (J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 461 bis 463, 1958.)

Bei der Untersuchung der mittleren spezifischen Wärme c_m zwischen 0° und t°C von Gläsern nach der Gleichung von *Sharp-Ginther* (J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 260, 1951) $c_m = at + c_0/0{,}00146\ t + 1$ (c_0 = wahre spezifische Wärme bei 0°, t = Temperatur, a = Oxydkonstante) erwiesen sich die Faktoren a für die meisten Oxyde als brauchbar, doch gehorchen Gläser mit Metalloxyden mit Atomgewichten über 50 nicht mehr streng dieser Gleichung über den ganzen Temperaturbereich. Für K_2O und B_2O_3 wurde a einer Neuberechnung unterzogen, für Fe_2O_3 und Mn_3O_4 zwischen 0° und 600° neu bestimmt. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Rinehart, D. W.* (Glass Div. Res. Labs., Pittsburgh Plate Glass Company, Creighton, Pennsylvania). **Dielektrischer Verlust und Glaszustand. (J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 470–475, 1958.)

Bei verschiedener Wärmebehandlung (Erhitzen und Abschrecken) getemperter Flachglasproben innerhalb und unterhalb des Transformationsgebietes ergeben sich irreversible dielektrische Verluste, die auf einem Wechsel der Verteilung der Na-Ionen innerhalb der Strukturzwischenräume beruhen, wobei die Änderung der dielektrischen Eigenschaften innerhalb des Transformationsbereiches gemäß Dichtemessungen von Konfigurationsänderungen des SiO_2-Netzwerkes begleitet werden. Glaseigenschaften, die von der Wanderung von Ionen innerhalb des Netzwerkes bestimmt werden, sind mindestens von zwei Glaszuständen abhängig: 1. Dem Konfigurationszustand des Netzwerkes, der von dem Temperaturverlauf innerhalb des Transformationsgebietes abhängig ist und das spezifische Volumen und die Ionenbeweglichkeit beeinflußt, 2. einem Verteilungszustand, der den Weg der innerhalb der

strukturellen Zwischenräume wandernden Ionen angibt. Er ist abhängig von dem Temperaturverlauf unterhalb des Transformationsgebietes und beeinflußt nur die Ionenbeweglichkeit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Smothers, W. J.* (Ceramic Res. Lab., The Ohio Brass Company, Barberton, O., USA). **Einfluß von Wasser auf die mechanische Festigkeit ausgewählter keramischer Kompositionen. (J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 440–444, 1958.)

Es wird der Bruchfestigkeitsmodul von unglasiertem und glasiertem Porzellan (50% Ton, 30% Feldspat, 20% Flint, Kegel 10–11, 12–24 Std. Brenndauer) im Vakuum, in trockener und feuchter Luft, verschiedenen Gasen, Wasser, organischen Flüssigkeiten mit und ohne Wasser, Silikonen und wäßrigen Lösungen bestimmt. Die Festigkeit des unglasierten Porzellans nimmt mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft ab. Auch für die Verminderung der Bruchfestigkeit bei Bedeckung mit anderen Flüssigkeiten ist nur deren Feuchtigkeitsgehalt maßgebend, jedenfalls ergeben sich keine Beziehungen zu den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten, auch nicht zur Oberflächenspannung. Veränderungen des p_H der umgebenden wäßrigen Lösungen bringen nur geringe Effekte. Die Glasur scheint lediglich den Einfluß der Ausschaltung der Feuchtigkeit zu haben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Styhr, K. H.*, jr. und *M. D. Beals* (Natl. Lead Company, Titanium Division, Sayreville, N.Y., USA). **Verwendung von TiO_2 in selbsttrübenden Glasuren. (Amer. Ceram. Soc. Bull. **37**, 480–485, 1958.)

Es wurden weiße Trübglasuren für Wandplatten auf der Grundlage eines Borosilikatglases entwickelt, bei denen die anfänglich glasklare, gelöstes TiO_2 enthaltende Fritte beim späteren Erhitzen auf 840°–1110° und langsames Abkühlen durch sich ausscheidendes TiO_2 getrübt wird. Bei einfach zusammengesetzten Gläsern entsteht überwiegend Anatas, mit zunehmender Kompliziertheit der Zusammensetzung und Erhöhung des Flußmittelgehaltes jedoch Rutil. ZnO, BaO, PbO fördern die Rutilbildung gegenüber Anatas. Die Anwesenheit von Al_2O_3 ergibt eine gute weißdeckende Trübung. Erhitzungsdauer und Temperatur beeinflussen Opazität bzw. Größe der ausgeschiedenen TiO_2-Kristalle, die im allgemeinen zwischen 0,2 und 0,4 μ liegt. *F. Gruner* (Mettlach/Saar)

Dalev, D., L. Lidži, K. Baev* u. *D. Dancev* (Lehrstuhl f. pharmazeut. Chem., Med. Inst., Sofia, Bulgarien). **Über die Anwendung von Natriumalginat zur Verbesserung der technischen Eigenschaften von Betonmischungen. (C. r. Acad. bulg. Sci. **10**, Nr. 2, 117–119, 1957; Abstr. Bulg. Sci. Lit. **1**, 33, 1958.)

Die Beeinflussung der Eigenschaften von Betongemischen durch Zusätze des grenzflächenaktiven Natriumalginats wurde untersucht. Dazu wurden in Testwürfeln aus technischem Zement Alginatzusätze im Konzentrationsbereich zwischen 0,01% und 0,1% verwendet. Man fand, daß Natriumalginat die Struktur des Betons verbessert, seine Plastizität und Kompaktheit erhöht. Diese Verbesserungen bleiben erhalten bei Einwirkung von Wasser, Kälte oder Chemikalien. Bei Erschütterung tritt keine Zerbröckelung ein. Durch den Zusatz des Natriumalginats wird eine zusätzliche Peptisation der Zementteilchen erreicht. Dadurch wird ihre Dispersion in wäßrigem Medium erleichtert und die Stabilität der gebildeten Sole erhöht. Versuche über die Wirksamkeit kombinierter Zusätze von Natriumalginat und Natriumabietat wurden ebenfalls durchgeführt. Vorteile durch solche hydrophilen und hydrophoben Zusätze wurden eindeutig nachgewiesen. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung laufen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Melrose, J. C.* (Stanford Univ., USA). **Nachweis der Teilchengröße von Montmorillonit-Ton durch Lichtstreuung. (Diss. Abstr. **19**, 687, 1958; L. C. Card No. Mic 58–3617; Dissertation 1958, 360 S.; Teil II).

Die Lichtstreuung sehr verdünnter Sole von Montmorillonit-Ton wurde untersucht. Das verwendete Tonpräparat stammte aus Wyoming-Bentonit. Nach Reinigung und Umwandlung in die mit Na-gesättigte Form wurden 4 Fraktionen mit verschiedenen Sedimentations-Größenbereichen hergestellt. Bei Verwendung der Form dünner zylindrischer Scheiben als Modell für die Teilchengestalt fand man, daß der Durchmesser derjenigen Fraktion mit dem breitesten Größenintervall etwa 3300 Å betrug, während der Variationskoeffizient 0,35 war. Von beträchtlichem Interesse scheint die Tatsache zu sein, daß die durchschnittliche Teilchendicke einem Aggregat aus 2 kristallographischen Elementarzellen entspricht. Berücksichtigt man den durch Beugung von Röntgenstrahlen erhaltenen Beweis über die Quellung dieses Tones in Wasser, so ergibt sich, daß es sich bei den meisten Teilchen wahrscheinlich um Mizellen handelt, die aus 2 Schichten von Silikat bestehen, die voneinander durch eine drei Molekel dicke Schicht aus Wasser getrennt sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

15. Metallforschung

Huber, K.* (Inst. f. Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz). **Die Struktur der passivierenden Schichten. (Z. Elektrochem. **62**, 675–683, 1958.)

In dieser Arbeit zeigt der Autor, daß auf ein und demselben Metall (Zn) Deckschichten, in denen der kristalline Anteil stets derselbe ist (ZnO), je nach den Bildungsbedingungen ganz verschiedene Struktur haben können und mit dem Modell einer planparallelen Platte nur unzureichend beschrieben sind. Ferner wird gezeigt, daß ein und dieselbe Struktur (diejenige von Eloxal-Schichten) bei anodischen Deckschichten in chemisch völlig verschiedenen Systemen auftritt und daß primäre anodische Oxydschichten (MgO, CdO, Al_2O_3) sich unter Reaktion mit dem Elektrolyten umwandeln können, wobei wiederum Strukturen eigener Art entstehen. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Orginalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. *H. Erbring*-Köln
Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Str. 7, Tel. 873533
Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e. V., Köln-Brück, Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 30 April 1959

XIX. Hauptversammlung

am 22./23. Oktober 1959 in Bad Oeynhausen

21. Oktober **Begrüßungsabend**
22. Oktober **Wissenschaftliche Vorträge**
23. Oktober **Wissenschaftliche Vorträge, Mitgliederversammlung**

Vortragsanmeldungen beim Vorsitzenden der Gesellschaft (Prof. Dr. *Erbring*, Köln-Brück, Wiehler Straße 7)
***Meldeschluß:* 30. Juni 1959**

Ehrungen

A. Frey-Wyssling, Prof. Dr., Rektor der E. T. H. Zürich, wurde die *Schleiden*-Medaille der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, Halle, für seine Verdienste um die Erforschung submikroskopischer Strukturen der Zellwand und des Protoplasmas verliehen.

B. Helferich, Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c., Direktor des Chem. Inst. der Univers. Bonn, wurde „in Würdigung seiner großen wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet der Kohlenhydrat-Chemie und Enzym-Chemie" zum Ehrenmitglied der Chemischen Gesellschaft in Mitteldeutschland ernannt.

A. Lissner, Prof. Dr., Freiberg/Sa., wurde „in Anerkennung seiner Verdienste um die Chemie der Braunkohle, um die Erforschung des Einflusses der mineralischen Bestandteile in der Braunkohle auf ihre weitere Verwendung, und in Anerkennung seiner besonderen Leistungen beim Aufbau des Deutschen Brennstoffinstitutes Freiberg" die *Clemens-Winkler*-Medaille der Chemischen Gesellschaft in Mitteldeutschland verliehen.

R. Suhrmann, Dr. rer. techn., o. Prof. für Physikal. Chemie und Elektrochemie an der T. H. Hannover, wurde von der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, Halle, zum Mitglied ernannt.

Geburtstage

P. Debye, Dr. und vielfacher Ehrendoktor, Prof. für Physik und Chemie an der Cornell-Universität in Ithaca, New York, der 1936 für seine Beiträge zur Kenntnis der Molekülstruktur den Nobelpreis erhielt, Mitglied der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin und der Göttinger Akademie der Wissenschaften, korrespond. Mitglied der Bayerischen und der Sächsischen Akademie der Wissenschaften und Mitglied der Leopoldina in Halle sowie zahlreicher weiterer Akademien und wissenschaftlicher Gesellschaften des Auslandes, u. a. Inhaber der *Max-Planck*-Medaille sowie der *Willard-Gibbs*-Medaille, feiert am 24. März 1959 den 75. Geburtstag.

P. Karrer, Prof. Dr., mehrfacher Ehrendoktor, Zürich, Ordinarius für Org. Chemie und Direktor des Chem. Inst. der Univers. Zürich, Nobelpreisträger für Chemie 1937, Ehrenmitglied der GDCh und der M.P.G., bek. durch seine außerordentlichen Verdienste um die Erforschung zahlreicher wichtiger Naturstoffe, insbes. der Carotinoide sowie durch die Isolierung und Konstitutionsermittlung von Vitaminen und Provitaminen, feierte am 21. April 1959 den 70. Geburtstag.

Werner Kuhn, Prof. Dr., Basel, Direktor des Physikalisch-Chemischen Institutes der Univers. Basel, ehemals Karlsruhe und Kiel, besonders bekannt durch zahlreiche Untersuchungen über das Verhalten von Fadenmolekülen, Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina in Halle, vollendete am 6. Febr. 1959 das 60. Lebensjahr.

H. A. Stuart, Prof. Dr. phil., wissenschaftl. Mitarbeiter am Institut für Physikal. Chemie der Univers. Mainz, feierte am 27. März 1959 den 60. Geburtstag.

P. A. Thiessen, Prof. Dr., Berlin-Karlshorst, ehem. Direktor des K.W.I. für Physikal. Chemie, Vorsitzender des Forschungsrates in Mitteldeutschland, Direktor des Institutes für Physikal. Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin, feierte am 6. April 1959 den 60. Geburtstag.

G. Witzel, Dr. phil., Schüler von *W. Nernst*, bek. durch seine Versuche zur Braunkohlenvergasung, die Herstellung von Synthesegas unter Verwendung von Sauerstoff sowie durch Versuche zur Gewinnung von Fettsäuren durch Paraffin-Oxydation, die zur Erstellung einer Produktionsanlage im Werk Oppau und in Witten führten, vollendete am 3. März 1959 das 70. Lebensjahr.

Berufungen, Ernennungen

F. Cramer, Dr., Doz. für Chemie an der Univers. Heidelberg, hat den Ruf auf das planm. Extraordinariat für Organ. Chemie an der T.H. Darmstadt angenommen und wurde zum planm. a. o. Prof. ernannt.

C. H. Brieskorn, Prof. Dr., Abteilungsvorstand und wissenschaftlicher Rat am Inst. für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Univers. Münster, hat einen Ruf auf das Extraordinariat für Pharmazie an der Univers. Tübingen erhalten.

G. Brauer, Dr. phil. nat., Dekan der Naturwissenschaftl.-math. Fakultät und Leiter der Anorgan. Abteilung des Chemischen Laborat. der Univers. Freiburg i. Br., wurde zum persönl. Ordinarius ernannt.

W. Noll, Dr. phil. nat. habil., apl. Prof. für Mineralogie und Petrographie an der Univers. Köln, Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, hat einen Ruf auf den Lehrstuhl für Mineralogie an die T.H. Darmstadt erhalten.

H. Nowotny, Dr. techn., Dipl.-Ing., o. Prof., T.H Wien, wurde zum o. Prof. für physikalische Chemie an der Univers. Wien ernannt, nachdem *K. Schäfer*, Heidelberg, den Ruf abgelehnt hatte.

E. Wicke, Dr. rer. nat., o. Prof. für Physikal. Chemie an der Univers. Hamburg, hat den Ruf an das Ordinariat für Physikal. Chemie an der Univers. Münster angenommen und wird den Lehrstuhl sowie die Leitung des Inst. für Physikal. Chemie am 1. Okt. 1959 übernehmen.

Th. Wieland, Prof. Dr., Direktor des Institutes für Organische Chemie der Univers. Frankfurt/Main, hat einen Ruf als Ordinarius an das Chemische Institut der Univers. Bonn als Nachfolger von Prof. Dr. *B. Helferich* erhalten.

Eingeladen

W. Noddack, Prof. Dr., Direktor des Staatlichen Forschungsinstitutes für Geochemie, Bamberg, und Dr.-Ing. *Ida Noddack* von der Akademie der Wissenschaften der UdSSR zum VIII. *Mendelejew*-Kongreß in Moskau.

G. Wittig, Prof. Dr. phil., Dr. h. c., Direktor des Chemischen Institutes der Universität Heidelberg, zu Vorträgen über die „organische Anionochemie" auf dem *Mendelejew*-Kongreß im März in Moskau und auf der Tagung der American Chemical Society im April in Boston.

Gestorben

Hans Bahlsen, Dr.-Ing. E. h., Mitinhaber der Firma H. Bahlsens Keksfabrik K.G., Hannover, Ehrenbürger der Gemeinde Wettmar, bes. bek. durch kolloidchemische Veröffentlichungen, am 9. März 1959 im Alter von 57 Jahren.

W. Meyer, Prof. Dr. phil., Mitglied der Geschäftsführung der Fa. Osram-Berlin und Leiter des Forschungs- und Entwicklungs-Labors daselbst, am 17. April 1959 im Alter von 59 Jahren.

C. O. Ostwald, Obering., letzter der drei Söhne *Wilhelm Ostwalds*, Leiter des *Wilhelm-Ostwald*-Archivs und Forschungsstätte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Großbothen/Sa., am 5. Aug. 1958 im 69. Lebensjahr.

A. G. Smekal, Dr. phil. o. Prof. für Experimentalphysik, Vorstand des Physikal. Inst. der Univers. Graz, Obmann des Fachausschusses Zerkleinerungstechnik der VDI-Fachgruppe Verfahrenstechnik. bes. bek. durch seine Arbeiten auf dem Gebiet der Festkörperphysik sowie der Struktur der Gläser und durch die Voraussage des *Raman*-Effektes, am 7. März 1959 im Alter von 63 Jahren.

Neue Mitglieder

Dr. *K. H. Lüdde*, Weimar, Goethe-Platz 1, Löwen-Apotheke.

Meßgeräte-Werk Lauda/Tauber, Dr. R. Wobser KG., Lauda/Tauber, Schließfach 112.

Muñoz, Serrallonga, José, Chemiker, Zaragoza/Spanien, Libertad 7.

Sanchez, Vilas Vicente, Apotheker, Zaragoza/Spanien, Coso 145.

Termine

12. und 13. Mai
Deutsche Rheologische Gesellschaft, Kolloquium
Ort: Berlin-Dahlem, Bundesanstalt für Materialprüfung, Unter den Eichen 87

21. und 22. Mai
DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Jahrestagung
Ort: Frankfurt/Main

23.–26. Juni
Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure, Hauptversammlung
Ort: Baden-Baden

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *H. Erbring*, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

INTERNATIONALE UNION FÜR REINE UND ANGEWANDTE CHEMIE

IUPAC

KOMMISSION FÜR MAKROMOLEKÜLE

Internationales Symposium über Makromoleküle

vom 12.—16. Oktober 1959 in Wiesbaden

Arbeitsgebiete des Symposiums:

I. Physik makromolekularer Stoffe
II. Makromolekulare Stoffe in Lösung
III. Elementarvorgänge und Kinetik der Polyreaktionen
IV. Chemie organischer und anorganischer makromolekularer Stoffe
V. Makromolekulare Stoffe und Modelle

Anfragen erbeten an: Internationales Symposium über Makromoleküle, Dr. *W. Mauss*, Vorsitzender des Organisationskomitees, Wiesbaden-Biebrich, Kalle & Co., Rheingauer Straße 25.

Demnächst erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · Etwa XIV, 480 Seiten mit 47 Abbildungen. 1959. Ganzleinen ca. DM 43,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

LED IN STACK

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany